



Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias

Instituto de Ciencia de  
Materiales de Madrid  
ICMM-CSIC



# ESTUDIO DE LA MOVILIDAD LOCAL Y A LARGA DISTANCIA EN CONDUCTORES IÓNICOS DE LITIO CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA Y NASICON

Memoria presentada por  
**Wilmer Oswaldo Bucheli Erazo**  
Para optar al grado de  
**DOCTOR EN QUÍMICA FÍSICA**

Directores:  
Dr. Ricardo Jiménez Riobóo  
Dr. Jesús Sanz Lázaro

Madrid, 2013



**A Víctor Javier  
y a mis padres  
Luis y Elina**



## Agradecimientos....

Es mucha la gente que consciente o no de ello ha contribuido de alguna manera en la construcción de este logro. Son varias las personas que no han dejado de apoyarme; sus palabras, sus gestos o simplemente sus actos han sido un impulso para llegar al final. Probablemente son más de los que recuerdo y seguramente necesitaría varias páginas para nombrarles a todos.

En primer lugar y de forma muy merecida, la mayor parte del reconocimiento para mis dos directores Jesús Sanz y Ricardo Jiménez; dos personas que en el día a día me han permitido compartir sus conocimientos y aprender de su experiencia; ha sido un placer y un honor trabajar a su lado y a la vez ha sido muy generoso de su parte brindarme esta oportunidad y dedicarme tanto tiempo.

A Isabel Sobrados y Virginia Diez, todas sus palabras de apoyo y afecto, junto a su disposición en la obtención y posterior análisis de los resultados de RMN han permitido parte del desarrollo de este trabajo.

A Alejandro Várez y Kamel Arbi, por su tiempo, generosidad y disposición para la preparación de las muestras tipo Perovskita y NASICON, objeto de este estudio.

Al Departamento de Espectroscopia de Fonones y Dieléctricos de la Academia de Ciencias de la Republica Checa en cabeza del Dr. Stanislav Kamba por permitirme desarrollar una estancia en sus laboratorios y conocer Praga, una maravillosa ciudad.

A todos aquellos que han hecho parte del grupo del Café de las 11 y a mis compañeros del despacho 266; son muchos como para nombrarlos a todos y temo olvidar algún nombre; los consejos, los ánimos o una simple conversación han hecho más amena y llevadera la realización de esta tesis doctoral.

No puedo dejar de lado a las instituciones que han puesto a mi disposición la infraestructura y el apoyo financiero para llevar a cabo esta investigación, el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, el Gobierno de España a través de su programa FPI del Ministerio de Economía y Competitividad y la Comunidad Autónoma de Madrid.

A Miryam Parra y la Familia Torres Cerquera; gracias por abrirme las puertas de su hogar y aceptarme como un miembro más de su familia.

A los amigos de siempre (de mi San Francisco, de Univalle y del grupo de danzas “Carmen López”), gracias por siempre seguir ahí; no puedo olvidar a mi grupo de “Estampas de Colombia” en Madrid, gracias por su amistad y compañía.

A mis hermanos, mis cuñadas, cuñados y mis sobrinos, su apoyo y cariño han sido fundamentales durante el desarrollo de esta aventura.

A mi gran ejemplo, mi padre Luis Bucheli, sus consejos, su confianza y su cariño me han llevado siempre a buscar el mejor camino para lograr mis metas. A ese hermoso ángel que durante la realización de esta tesis dejó esta tierra para cuidarme desde el cielo, mi madre Elina Erazo, el mejor regalo que pudo haberme dado la vida.

Por ultimo a quien ha tenido que soportar todos los altibajos de estos últimos años de tesis, Víctor Javier, con su apoyo, cariño y comprensión ha sabido animarme para no desfallecer y llevar a feliz término este objetivo; gracias y espero poder reponer todo el tiempo que he dejado de dedicarte por cumplir esta meta.

Va por todos ustedes.

## Lista de Acrónimos

- LLTO  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$
- LLTO-XX Sistema LLTO-Contenido de Lantano para cada muestra
- LLTO-05  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$
- LLTO-06  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$
- LLNTO-05  $\text{La}_{0.5}(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$
- LLNTO-06  $\text{La}_{0.6}(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{0.2}\text{TiO}_3$
- LLSTO Sistemas LLTO modificados con Estroncio
- LLSTO1  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$
- LLSTO1-XXX Sistema LLSTO1-Contenido de Lantano para cada muestra
- LLSTO1-047  $\text{La}_{0.47}\text{Li}_{0.47}\text{Sr}_{0.0625}\text{TiO}_3$
- LLSTO1-044  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$
- LLSTO1-038  $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$
- LLSTO2  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
- LLSTO2-XXX Sistema LLSTO2-Contenido de Lantano para cada muestra
- LLSTO2-063  $\text{La}_{0.63}\text{Li}_{0.042}\text{Sr}_{0.042}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-058  $\text{La}_{0.58}\text{Li}_{0.083}\text{Sr}_{0.083}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-054  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.125}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-05  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-046  $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.21}\text{Sr}_{0.21}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-042  $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$
- LLSTO2-038  $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.29}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$
- LTPO  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
- LTAPO  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$
- LTAPO-XX Sistema LTAPO-Contenido de Aluminio para cada muestra
- LTAPO-02  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$
- LTAPO-04  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$





# Índice

## **Capítulo I. Introducción ..... 1**

1. Electrolitos Sólidos.....	1
1.1 Aplicación de los Conductores de Litio .....	3
1.1.a Baterías Recargables.....	4
2. Antecedentes.....	5
3. Motivación .....	6
4. Objetivos.....	8
<i>Referencias</i> .....	11

## **Capítulo II. Técnicas Experimentales ..... 13**

1. Síntesis de los Materiales .....	13
2. Técnicas Experimentales.....	13
2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	13
2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	16
2.2.a Espectrómetro de RMN .....	16
2.2.b Interacciones Magnéticas. Técnica MAS .....	17
2.2.c Tiempos de Relajación .....	18
2.2.d Eco de Espín .....	19
2.2.e Gradiente de Campo Pulsado (PFG) .....	20
2.3 Espectroscopia de Impedancias (IS) .....	22
2.3.a Procesado de Materiales .....	23
2.3.b Técnicas de Medida .....	23

Régimen de Bajas Frecuencias (20Hz – 2MHz) .....	24
Régimen de Radio Frecuencias (1MHz – 3GHz) .....	24
2.4 Espectroscopia de THz.....	28
<i>Referencias</i> .....	30

## **Capítulo III. Materiales ..... 31**

1. Antecedentes Estructurales.....	31
1.1 Materiales con estructura tipo Perovskita $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) .....	31
1.2 Materiales con estructura tipo NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	34
2. Difracción de Rayos X .....	35
2.1 Perovskitas LLTO dopadas con Estroncio (LLSTO) .....	35
2.1.a Perovskitas $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1).....	36
2.1.b Perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2) .....	40
2.2 Materiales con estructura tipo NASICON.....	43
3. Estudio RMN de materiales con estructura tipo NASICON .....	45
3.1 $^{31}\text{P}$ RMN-MAS .....	45
3.2 $^{27}\text{Al}$ RMN-MAS .....	47
4. Estudio de la señal RMN de Litio .....	48
4.1 Compuestos tipo Perovskita.....	48
4.1.a Perovskitas $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1).....	50
4.1.b Perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2) .....	51
4.2 Materiales tipo NASICON .....	52
<i>Referencias</i> .....	54

## **Capítulo IV. Caracterización Eléctrica – Criterio de la Derivada..... 57**

1. Conductividad Iónica.....	57
1.1 Difusión de Portadores .....	58
1.2 Modelos de Difusión de Portadores .....	59
1.2.a Modelo <i>COUPLING</i> CM (K.L. Ngai) .....	59
1.2.b Modelo <i>MIGRATION</i> (K. Funke) .....	61

1.3 El Régimen de Perdidas Constantes (NCL) .....	62
2. Fenómenos de Dispersión de la Conductividad en Conductores Iónicos .....	62
2.1 Fenómenos de Dispersión a través de Circuitos Equivalentes.....	64
3. Criterio de la Derivada .....	67
3.1 Aplicación del Criterio de la Derivada a Conductores de Litio .....	72
4. Extensión de la Ventana de Frecuencia para la Caracterización Eléctrica en Conductores Iónicos Rápidos.....	74
5. Utilización del Módulo Eléctrico .....	78
<i>Referencias</i> .....	81

## **Capítulo V. Conductividad AC y DC en Electrolitos Sólidos ..... 83**

1. Propiedades Eléctricas en Sistemas LLSTO.....	83
1.1 Estudio del Sistema $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1) .....	84
1.1.a Muestra $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ (LLTO-05).....	84
1.1.b Muestra $\text{La}_{0.47}\text{Li}_{0.47}\text{Sr}_{0.0625}\text{TiO}_3$ (LLSTO1-047) .....	85
1.1.c Muestras $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.44}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$ (LLSTO1-044) y $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ (LLSTO1-038) .....	87
1.1.d Comparación de Resultados en LLSTO1 .....	89
1.2 Estudio del Sistema $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2) .....	90
1.2.a Muestra $\text{La}_{0.63}\text{Li}_{0.042}\text{Sr}_{0.042}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-063) .....	90
1.2.b Muestra $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.125}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-054).....	92
1.2.c Muestras $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.21}\text{Sr}_{0.21}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-046) y $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.29}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-038) .....	93
1.2.d Comparación de Resultados en LLSTO2 .....	95
2. Propiedades Eléctricas en Materiales tipo NASICON.....	97
2.1 Muestra $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (LTAPO-02).....	98
2.2 Muestra $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ (LTAPO-04) .....	100
3. Difusión en Conductores Iónicos Rápidos. Técnica RMN-PFG.....	102
<i>Referencias</i> .....	106

## **Capítulo VI. Fenómeno de Pérdidas Constantes ..... 107**

1. Antecedentes y Estudio del Régimen NCL .....	107
2. Caracterización Eléctrica AC en Sistemas tipo Perovskita y NASICON .....	109
3. Estudio RMN en Sistemas tipo Perovskita y NASICON .....	115
4. Régimen de Movimientos Locales .....	118
Referencias.....	126

## **Capítulo VII. Estudio de los Mecanismos de Conducción en Conductores Iónicos Rápidos. Procesos de Hopping..... 127**

1. Concentración de Iones Móviles y Entropía del Proceso de Saltos .....	130
1.1 Régimen de Bajas Temperaturas.....	132
1.2 Régimen de Altas Temperaturas .....	135
2. Procesos de Relajación en Resonancia Magnética Nuclear .....	137
3. Resolución de la Aparente Discrepancia del Modelo Coupling en Compuestos LTAPO.....	140
4. Análisis del Término Vibracional.....	145
5. Coeficientes de Difusión .....	148
5.1 Relación entre la Conductividad Isótropa de una Cerámica y la Conductividad Anisótropa de los Cristalitos que la forman.....	150
Referencias.....	153

## **Capítulo VIII. Percolación, Dimensionalidad y Probabilidad de Salto..... 155**

1. Planteamiento Teórico y Antecedentes .....	155
2. Estudio de los sistemas LLSTO .....	158
2.1 Estudio del Sistema $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1) .....	159
2.2 Estudio del Sistema $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2) .....	160
3. Estudio del Sistema LTAPO .....	165
Referencias.....	168

## **Capítulo IX. Discusión General..... 169**

- 1. Propiedades de Transporte ..... 169
- 2. Influencia de los Factores Estructurales sobre la Conductividad Iónica ..... 173
- Referencias* ..... 177

## **Capítulo X. Conclusiones..... 179**

- Publicaciones* ..... 181
- Comunicaciones a Congresos* ..... 182

## **Anexos..... 185**

- 1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ..... 185
  - 1.1 Detección de la señal de RMN ..... 186
  - 1.2 Interacciones Cuadrupolares ..... 188
  - 1.3 Interacciones Dipolares ..... 189
  - 1.4 Desplazamiento Químico..... 190
  - 1.5 Técnica MAS (Magic Angle Spinning) ..... 190
- 2. Espectroscopia de Impedancias ..... 192
  - 2.1 Conceptos Básicos de Medición de Impedancias ..... 192
  - 2.2 Circuitos Equivalentes..... 193
    - 2.2.a Representación de las Funciones de Inmitancia ..... 195
- Referencias*..... 197



# Capítulo I: Introducción

En las últimas décadas el número de trabajos centrados en encontrar alternativas que permitan resolver las necesidades actuales de fuentes de energía ligeras, económicas, no contaminantes y fiables ha aumentado considerablemente. Aunque las fuentes nucleares y fósiles siguen siendo las principales proveedoras de energía, el continuo incremento de la conciencia ambiental y lo limitado de los actuales recursos como petróleo o carbón, hace que enfocar la búsqueda de nuevas formas de generación, almacenamiento y distribución de energía sea un tópico importante a tener en cuenta a la hora de encaminar las nuevas políticas sobre energía [1].

Los principales avances en este campo se orientan hacia tecnologías que usan fuentes de energía renovable tales como las celdas solares y las celdas de combustible en las que se queman de forma más efectiva los combustibles. Por otro lado, se requiere de formas fiables y efectivas de almacenamiento de energía en forma de hidrógeno y las baterías recargables. El incremento en el uso de aparatos electrónicos portátiles alimentados por baterías y el renovado interés en la generación de un parque de automóviles con bajas o cero emisiones han llevado a los conductores iónicos a ser el eje principal de estos desarrollos.

## *1. Electrolitos Sólidos*

Los conductores iónicos son básicamente materiales que permiten en el interior de su estructura el transporte de carga (corriente eléctrica) por medio de átomos cargados eléctricamente (iones). A principios de la década de los sesenta ya eran estudiados los primeros materiales de este tipo, sin embargo sus bajos valores de conductividad hacían poco viables su aplicación frente a los ya comunes electrolitos líquidos. La aparición en 1967 de los sistemas  $\text{MAg}_4\text{I}_5$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) [2, 3, 4] y  $\text{Na-}\beta\text{-Alúmina}$  [5], con elevados valores de conductividad para los iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Na}^+$  a temperatura ambiente, hace que esta área gane impulso y se empiece a proponer su uso en dispositivos electroquímicos.

En la actualidad y a pesar de su extendido uso, se busca mejorar las prestaciones de estos materiales en dispositivos electroquímicos, buscando aspectos tales como la mayor duración de las baterías recargables o la disminución de la temperatura de trabajo de algunas celdas de combustible. Por otro lado es fundamental entender los mecanismos de transporte en el interior del material que hagan posible la preparación de materiales con elevados valores de conductividad iónica a temperatura ambiente ( $10^{-1} - 10^{-4} \text{ S/cm}$ ) y conductividad electrónica prácticamente despreciable ( $< 10^{-6} \text{ S/cm}$ ) [6].

Son muchas las ventajas que presentan los electrolitos sólidos sobre los líquidos, entre ellas se pueden identificar:

- Alta resistencia y un rango amplio de temperaturas de utilización
- Eliminación de fugas por goteo
- Ausencia de corrosión
- Fácil miniaturización
- Excelentes propiedades en los ciclos de carga y descarga debido principalmente a que solo migra un tipo de portador

En la actualidad, es elevado el número de trabajos centrados en el estudio de materiales que presentan conductividad del ion Litio, destacándose diferentes configuraciones y compuestos, entre los que podemos destacar:

- (a) Electrolitos amorfo-vítreos como  $\text{LiI-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  o  $\text{LiCl-SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$
- (b) Electrolitos poliméricos tales como PAN-EC-BL- $\text{LiClO}_4$  y PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$
- (c) Sales de oxácidos de Litio tal como  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$
- (d) Compuestos  $\gamma\text{-Li}_3\text{-PO}_4$  tipo LISICON\* ( $\gamma\text{-Li}_{3.6}\text{-Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ )
- (e) Materiales tipo-NASICON\*\*  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al, Ga, In, Sc}$ )
- (f) Perovskitas deficientes en el sitio A ( $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ )
- (g) Compuestos con estructura tipo Granate ( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )

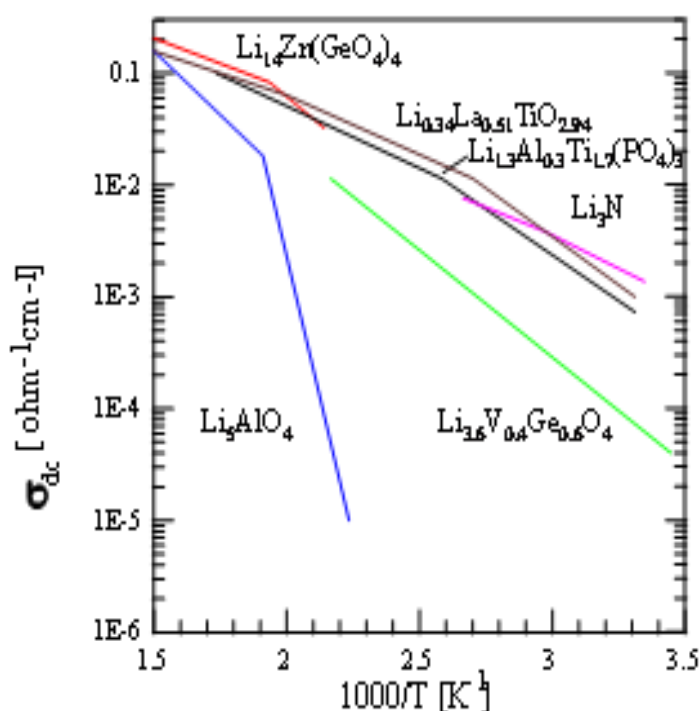


Figura 1-1. Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica para varios conductores sólidos de ion Litio

\* LISICON (Li Super Ionic Conductor): Conductor Superiónico de Litio

\*\* NASICON (Na Super Ionic Conductor): Conductor Superiónico de Sodio



La denominación como electrolitos de iones rápidos o superiónicos se da a aquellos materiales que a temperaturas relativamente bajas en comparación con la temperatura de fusión, exhiben valores de conductividad comparables a las de los electrolitos líquidos.

Son varios los factores que influyen en las características de los sólidos superiónicos. La estructura constituye uno de los principales elementos que influye en la conductividad que puede presentar un sistema; en particular, hace falta una estructura abierta estable, presentar un armazón rígido y tener posiciones vacías y accesibles a los portadores de carga. Otro aspecto importante a tener en cuenta es la masa del ion portador y la densidad de la fase conductora. El tamaño de los iones móviles es otra característica a tener en cuenta ya que al desplazarse por la estructura estos deben poder acceder fácilmente a las posiciones vecinas y superar los cuellos de botella existentes en algunos compuestos. La conexión entre las posiciones accesibles debe permitir definir un camino de percolación que permita alcanzar la conducción a larga distancia requerida en los dispositivos electroquímicos.

Finalmente en el diseño de nuevos materiales se debe eliminar aquellos factores estructurales que limitan la difusión de los iones en el material. Entre estos, se deberán potenciar aquellos factores que rebajen la barrera de potencial que limitan el salto de iones a posiciones vacías así como aquellos que reduzcan la interacción entre portadores de carga vecinos, responsables de los movimientos correlacionados de los iones.

### 1.1 Aplicaciones de los conductores de Litio

El Litio tiene el menor peso atómico, el voltaje más alto y la densidad de energía más grande de todos los metales. En la actualidad uno de los enfoques estratégicos de la producción de Litio se basa en su utilización en nuevas tecnologías que proporcionen eficientemente energía y minimicen los daños al medio ambiente. La producción de energía electroquímica está considerada como una fuente alternativa de energía, siempre que el consumo de energía sea sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

Los conductores iónicos se aplican en sistemas para el almacenamiento y la conversión de energía, principalmente baterías, baterías recargables y celdas de combustible. Aunque en estos sistemas los mecanismos de almacenaje y conversión de energía son diferentes existen “similitudes electroquímicas” [7]. Las características comunes son que los procesos a través de los cuales se crea energía suceden en la frontera de la interfaz electrodo-electrolito y que el transporte de los iones y electrones están separados. En estos dispositivos existe un electrolito en contacto con dos electrodos. El electrodo que proporciona los electrones al sistema es llamado ánodo, mientras se denomina cátodo a aquel que los recibe. Es esencial en estos tipos de dispositivos que exista una estabilidad electroquímica del electrolito en la presencia del cátodo y el ánodo para garantizar el funcionamiento y las prestaciones de estos sistemas.

Tanto en baterías como en celdas de combustible, la energía eléctrica es generada por la conversión de energía química vía reacciones redox en el ánodo y el cátodo. Una de las principales diferencias entre baterías y celdas de combustible está relacionada principalmente con la función de almacenamiento y conversión de energía. El trabajo

que se desarrolla en esta tesis doctoral no se enfoca en la reacción electroquímica en las intercaras electrodo/electrolito sino en la caracterización de materiales que son posibles candidatos para posibles aplicaciones como electrolitos en dispositivos electroquímicos.

### 1.1.a Baterías Recargables

Aunque el termino Batería es con frecuencia el más usado, la unidad electroquímica básica a la cual se hace referencia se denomina “celda electroquímica”; así, una batería consiste en una o más celdas electroquímicas dispuestas en serie o paralelo para proveer los niveles de voltaje o corriente requeridos. La celda consiste de tres componentes principales:

- El cátodo, o electrodo de reducción, el cual acepta los electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica
- El ánodo, o electrodo de oxidación, el cual cede electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica
- El electrolito, el conductor iónico, el cual provee el medio para la transferencia de carga entre el ánodo y el cátodo en el interior de la celda.

Las baterías pueden ser fabricadas en muchas formas y configuraciones (cilíndricas, botón, planas) y sus componentes deberán ser diseñados para acomodarse a cada configuración. Aunque existen diferentes maneras de clasificar las baterías estas son básicamente conocidas como primarias (No Recargables) y secundarias (Recargables) [8], es decir aquellas que tienen la capacidad de ser recargadas eléctricamente o no.

Las baterías secundarias se usan en muchas aplicaciones; las más familiares están relacionadas con aplicaciones en dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, juguetes, cámaras fotográficas y otros; y son cada día más usadas en aplicaciones automotrices en vehículos híbridos.

Aunque se hable de cátodo y ánodo en baterías recargables, estos conceptos suelen llevar a confusión, principalmente porque cada electrodo puede actuar de forma diferente en los procesos de carga y descarga; haciendo que no puedan identificarse como “ánodo” o “cátodo” en este tipo de baterías.

Las baterías basadas en ion Litio se han ido imponiendo en los últimos años y al día de hoy representan más de la mitad del mercado de baterías secundarias, con una producción estimada cercana a los 75 millones de celdas por mes [9], estas baterías proveen una alta densidad de energía. En las baterías de ion Litio, cuando ésta está cargada, los iones de Litio se hallan en el ánodo de la batería; cuando la batería se descarga, se genera un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo. Para balancear la carga, los iones Litio cargados positivamente fluyen hacia el cátodo a través del electrolito. Al ser el proceso reversible, las baterías pueden ser recargadas aportando energía eléctrica, invirtiendo la polaridad. Los procesos de descarga y carga son ilustrados en la Figura 1-2.

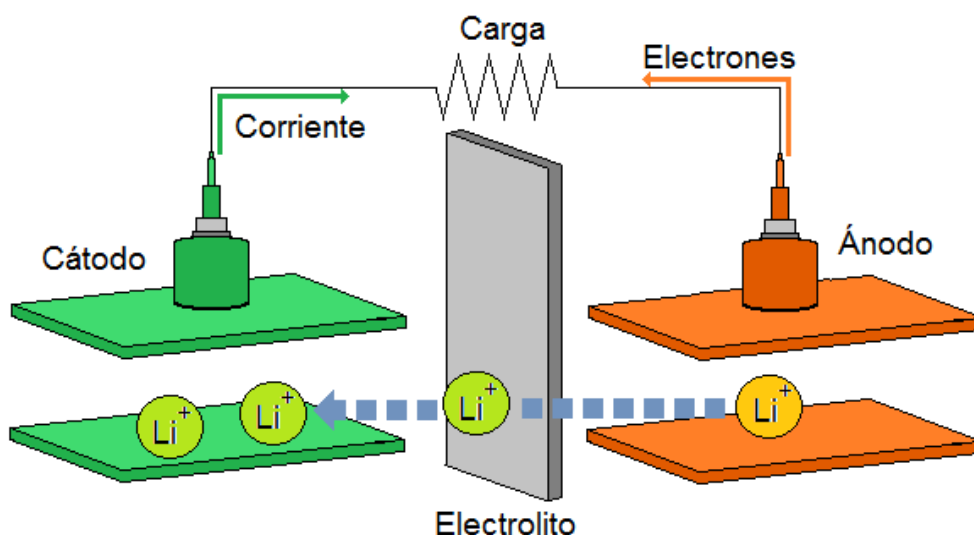


Figura 1-2. Procesos de carga y descarga de una Batería de Ion Litio

## 2. Antecedentes

Como se ha mencionado anteriormente, el interés surgido en torno al desarrollo de conductores iónicos está motivado por el desarrollo de nuevas baterías recargables de Litio y celdas de combustible; las cuales permiten generar/almacenar la energía de una forma más eficiente. Para optimizar los nuevos materiales utilizados es imprescindible un mejor conocimiento de las propiedades físicas y químicas y del comportamiento de dichos materiales. La incorporación de estos materiales en dispositivos electroquímicos permitirá mejorar las tecnologías existentes [1].

La investigación generada en torno a estos materiales se ha dirigido hacia tres campos:

- ✓ El estudio de los mecanismos de transporte y difusión de iones en materiales
- ✓ La optimización de las propiedades de transporte presentadas por materiales iónicos
- ✓ El estudio de dispositivos para generación y almacenamiento de energía

El trabajo descrito en esta Memoria se centrará principalmente en los dos primeros puntos, para lo cual se han escogido materiales cristalinos con estructura conocida (simetría, posiciones y ocupaciones atómicas) en los cuales será estudiada la movilidad de los iones Litio.

Las propiedades eléctricas en conductores iónicos han sido estudiadas a lo largo de los últimos cuarenta años surgiendo varios modelos fenomenológicos basados en las interacciones Li-red y en las correlaciones Li-Li. De un modo más concreto, en esta memoria nos centraremos en la influencia de las vacantes catiónicas en la movilidad de los iones Litio [6]. A pesar del esfuerzo realizado por la comunidad científica, todavía permanecen cuestiones abiertas que impiden comprender la influencia que tiene la estructura en la conducción iónica en sólidos.

Uno de los primeros en estudiar y plantear una aproximación fenomenológica a la movilidad iónica fue A. K. Jonscher quien sugirió la existencia de principios generales (Contribución Dispersiva a la Conductividad) que rigen el comportamiento eléctrico de dieléctricos y conductores iónicos, [10]. A partir de ese momento han surgido varios modelos que tratan de explicar el mecanismo de conducción en electrolitos sólidos. De un modo más concreto, los modelos *MIGRATION* y *Coupling* propuestos por K. Funke [11, 12] y K.L. Ngai [13, 14] respectivamente, son los más estudiados. En ellos se explican los resultados experimentales desde puntos de vista diferentes, micro y macroscópico, pudiendo llegar a ser estos modelos complementarios [15].

En las últimas décadas se ha identificado un nuevo régimen asociado a las regiones de altas frecuencias y bajas temperaturas definido como Régimen de Perdidas Casi Constantes, NCL (Nearly Constant Loss), donde la conductividad exhibe una respuesta con la frecuencia en forma de ley de potencia con un exponente cercano a la unidad [16]. Aunque este nuevo régimen ha sido catalogado como una característica universal de los conductores iónicos, esta afirmación aún sigue bajo debate.

Muchos materiales han sido estudiados, sin embargo pocos presentan elevada conductividad de Litio. Entre los materiales que presentan mayores conductividades a temperatura ambiente ( $\approx 10^{-3} S/cm$ ), figuran las Perovskitas del sistema  $La_{(2/3)-x}Li_{3x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$  (LLTO) [17] y los materiales con estructura tipo NASICON  $LiM_2(PO_4)_3$ , donde  $M = Ti$  o  $Ge$  [18, 19]. Con el fin de optimizar las propiedades de transporte, la sustitución de  $La$  o  $Ti$  por cationes menos cargados permite en ciertos casos incrementar el número de los portadores de carga [20, 21]. En todos los casos, un estudio detallado de la estructura de estos compuestos a distintas temperaturas permite una mejor comprensión de los mecanismos de transporte [19, 22].

### 3. Motivación

En la actualidad, existen sin resolver varios retos fundamentales en el campo de la conducción iónica, que hacen que la investigación en el campo de los electrolitos sólidos siga abierta, dando lugar a un elevado número de publicaciones por año.

Por el momento, no existe un elevado consenso por parte de la comunidad científica sobre diferentes cuestiones relacionadas con [23]:

- ✓ ¿Cuáles son los mecanismos de transporte de iones?
- ✓ ¿Cómo se puede cuantificar los portadores de carga?
- ✓ ¿Cuál es el papel desarrollado por las vacantes en la conductividad?
- ✓ ¿Cuál es el papel de la dimensionalidad?
- ✓ ¿Que causa el régimen de perdidas constates NCL?

Estas cuestiones motivan el estudio de compuestos con elevada conductividad que puedan ser utilizados como electrolitos sólidos en dispositivos electroquímicos (Baterías de Ion Litio, Celdas de Combustible).

El estudio del mecanismo de conducción es complejo, existiendo un gran esfuerzo por entender la dinámica de los portadores de carga y desarrollar una teoría unificada, donde se enmarquen las características que presentan los diferentes tipos de conductores iónicos. Esta memoria se enmarca en la optimización de las propiedades de conducción en un grupo de materiales que sirvan de referencia a la hora de entender el fenómeno de conducción.

Para el desarrollo de los objetivos que se plantearan en este trabajo se decidió ahondar en el estudio de dos familias que presentan altos valores para la conducción del ion Litio, los sistemas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  y  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , sobre las que ya se ha trabajado en el grupo de investigación del ICMM, donde se desarrolla este trabajo.

El interés en las Perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ) del sistema  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLTO) surge después del descubrimiento de su elevada conductividad iónica, la cual hace de estos materiales excelentes candidatos para posibles aplicaciones electroquímicas [24, 25]. Este sistema ha sido ampliamente estudiado y las características estructurales que promueven la movilidad del Litio ampliamente analizadas. En estas Perovskitas los iones  $\text{La}^{3+}$  pueden ser remplazados por 3  $\text{Li}^+$ , estando dadas las vacantes nominales por la expresión  $\square = 1/3 - 2x$ . En los compuestos LLTO un gran número de sustituciones en los sitios *A* o *B* han sido estudiadas buscando mejorar la conductividad o comprender la alta movilidad del ion Litio [17]. Sin embargo, hasta el momento los factores estructurales que promueven la conductividad iónica no se encuentran bien establecidos; no estando claro el papel desarrollado por los sitios vacantes *A*, la rotación de los octaedros o la expansión de la celda unidad sobre la conductividad del ion Litio.

La sustitución de Titanio por iones pentavalentes como Niobio o Tántalo, produce un mayor número de sitios vacantes *A* y la expansión de la celda unidad; sin embargo, la conductividad disminuye en estos sistemas [26, 27]. La sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $(\text{Al}^{3+} + \text{Li}^{1+})$  reduce ambos parámetros e incrementa la conductividad, pasando a través de un máximo para una sustitución en torno al 25% [28]. La sustitución de Lantano por otros cationes de tierras raras trivalentes con radio iónico menor, como Neodimio, Praseodimio o Samario, mantiene constante el número de sitios vacantes *A*, pero disminuye la conductividad iónica como consecuencia de la disminución del tamaño de las ventanas cuadradas que definen la celda unidad de la Perovskita [29].

Por otro lado, experimentos de Difracción de Neutrones a baja temperatura muestran que el giro de los octaedros produce la deformación de las ventanas plano cuadradas de los Oxígenos, en las que están localizados los iones Litio de las Perovskitas LLTO [30]. Por otro lado, se ha determinado que la cantidad de vacantes totales que participan en la conductividad viene dada por la relación  $n_t = Li + \square_A$ , donde el segundo término corresponde a las vacantes nominales en los sitios *A*. La sustitución de Litio por Sodio en muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  con  $x = 0.06$  y  $x = 0.16$  no cambia el número de vacantes nominales  $\square_A$  pero disminuyen el número de vacantes totales  $n_t$ , reduciendo drásticamente la conductividad cuando la cantidad de vacantes totales disminuye por debajo del límite de percolación de una Perovskita cúbica [21, 31, 32].

En esta memoria, se abordara la sustitución de Lantano por un catión más grande ( $\text{Sr}^{2+}$ ), a lo largo de las soluciones solidas  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{La}_{1/3}\text{Li}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$  y  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -

$\text{La}_{1/3}\text{Li}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ . Esta sustitución tiene como objeto reducir el giro de los octaedros que provoca la distorsión de las ventanas plano-cuadradas que conectan sitios  $A$  contiguos de la Perovskita.

Los dos sistemas estudiados son complementarios: En la serie  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  (LLSTO1) la cantidad de vacantes nominales es constante  $\square_A = 0$  y la concentración de vacantes efectivas varía como  $n_t = 1/2 - x$ ; en la serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (LLSTO2) la cantidad de vacantes nominales decrece de acuerdo a  $\square_A = 1/3 - x$  pero la cantidad total de vacantes permanece constante  $n_t = 1/3$ .

Paralelamente al estudio de muestras tipo Perovskita, se ha abordado la caracterización eléctrica de la serie  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO), la cual presenta una estructura rígida tipo NASICON. En este tipo de materiales la sustitución de Titanio por Aluminio favorece la incorporación de una cantidad adicional de Litio/formula. En estos compuestos el ion Litio puede ocupar dos sitios cristalinos diferentes  $M_1$  y  $M_3$ . Los sitios  $M_1$  están situados en la intersección de canales de conducción, lo que hace que su ocupación tenga un marcado papel en el movimiento correlacionado de los iones. La incorporación de Litio en la serie LTAPO aumenta las repulsiones entre Litios en los sitios  $M_1$ , favoreciendo la ocupación de los sitios  $M_3$ .

El estudio comparativo de estas familias de compuestos permitirá analizar alguno de los problemas planteados sobre la dinámica de los portadores en conductores iónicos rápidos. El estudio estructural de estos compuestos permitirá un mejor estudio de las interacciones Li-red y Li-Li, deducidas con la técnica RMN e Impedancia Compleja.

## 4. Objetivos

Este trabajo se enmarca en el estudio de la conductividad iónica de materiales que presentan estructuras tipo Perovskita y NASICON. En esta memoria se han estudiado muestras policristalinas de los sistemas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLTO),  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  (LLSTO1),  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (LLSTO2) y  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO).

El objetivo principal de este proyecto es estudiar los mecanismos de conducción en los dos tipos de compuestos, analizando el efecto que tiene el aumento/disminución del contenido en vacantes/portadores de carga, así como la distribución de ambos. La comparación de compuestos con estructura tipo Perovskita y NASICON tiene como objeto analizar la influencia que tiene la estructura en la conductividad. En particular, se pretende identificar los sitios estructurales ocupados por los iones Litio, así como la existencia de cuellos de botella que puedan limitar la movilidad de los iones Litio a larga distancia.

En este trabajo nos proponemos investigar los sitios ocupados y la movilidad de los iones Litio en este tipo de materiales, para lo cual se han utilizado las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Impedancia Compleja (IS siglas en Ingles para *Impedance Spectroscopy*). La utilización de estas dos técnicas nos permitirá comprender mejor el movimiento de los iones a nivel microscópico y macroscópico. En una etapa posterior, serán analizados los factores estructurales que favorecen la movilidad de los

iones Litio en estas dos estructuras. Para ello, nos basaremos en estudios estructurales previamente realizados con Difracción de Rayos X (*DRX*) y Difracción de Neutrones (*DN*) sobre los materiales de partida de cada familia.

Gracias a la implementación de un sistema de medida *IS* en el rango de altas frecuencias y bajas temperaturas, se podrá estudiar la presencia del régimen *NCL* (Nearly Constant Loss) en los dos tipos de materiales, explicando las condiciones requeridas para la existencia de esta contribución, detectada en materiales vítreos, poliméricos, amorfos y cristalinos.

Los resultados obtenidos en los dos sistemas estudiados serán discutidos de acuerdo al siguiente esquema:

- ✓ En el capítulo I se describe la motivación del estudio de conductores iónicos, presentando aquellos antecedentes que son necesarios para la comprensión del mecanismo de conducción. En este capítulo, también se describen brevemente las características estructurales de materiales con estructura tipo Perovskita y NASICON (ejes centrales en esta memoria). Además se presentan los objetivos de los trabajos realizados en esta Memoria.
- ✓ En el capítulo II se aborda una breve descripción de las técnicas experimentales que se han usado en este trabajo.
- ✓ En el capítulo III se incluye la presentación y caracterización estructural de los materiales estudiados, detallando el tipo de sustituciones isomórficas que van a ser estudiadas.
- ✓ En los capítulos III y IV se ilustrará la metodología utilizada en las técnicas de *RMN* e Impedancia Compleja.
- ✓ En el capítulo IV se abordará la caracterización eléctrica de materiales; discutiendo las ventajas de la función derivada de la conductividad con la frecuencia en la caracterización de conductores de Litio. La aplicación de esta técnica al estudio de Perovskitas mostró la necesidad de ampliar la ventana de frecuencia en el estudio de superconductores iónicos. La utilización de la función derivada permite un mejor acoplamiento de los rangos experimentales de frecuencia medidos con montajes experimentales diferentes.
- ✓ En el capítulo V se desarrolla una presentación de las características eléctricas de los sistemas estudiados, utilizando para ello las representaciones de Admitancia y Modulo Eléctrico en función de la frecuencia, el criterio de la Derivada y la representación tipo Arrhenius de los parámetros  $\sigma_{dc}$  del Bulk y de la frecuencia de intento  $\omega_p$ . En este capítulo, se analizarán también los Coeficientes de Difusión obtenidos con la técnica *RMN* de Gradiente de Campo Pulsado (*PGF*) en los mejores conductores estudiados.
- ✓ En el capítulo VI se analizará la importancia que tienen los pre-movimientos de los iones Litio en la conductividad a larga distancia. En particular se analizará la

naturaleza de los movimientos que dan lugar a la contribución denominada como Régimen de Perdidas Casi Constantes (NCL).

- ✓ En el capítulo VII se discutirán los resultados obtenidos sobre la movilidad de los iones Litio en cada familia y se establecerán los criterios que deben cumplir los mejores conductores de Litio.
- ✓ En el capítulo VIII se discutirá la influencia que la cantidad y distribución de portadores tiene en la conductividad de las dos familias LLSTO estudiadas. En particular, se analizará la existencia de umbrales de percolación en la distribución de vacantes en los sistemas estudiados.
- ✓ En el capítulo IX se analizarán desde una perspectiva general los resultados obtenidos en el desarrollo de la memoria considerando la influencia de los factores estructurales y así destacar las dificultades generadas al analizar compuestos con presencia de dos sitios cristalinos.
- ✓ En el capítulo X se expondrán las principales conclusiones obtenidas en esta Memoria. En este capítulo se adjunta una lista de trabajos publicados o enviados a publicar en diferentes revistas científicas y las presentaciones que han tenido lugar en distintas reuniones y congresos científicos.



## Referencias

- [1] V. Dusastre, *Nature* 414 (2001) 331
- [2] J.N. Bradley, P.D. Greene, *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966) 2069-2075
- [3] J.N. Bradley, P.D. Greene, *Transactions of the Faraday Society* 63 (1967) 424-430
- [4] B.B. Owens, G.R. Argue, *Science* 157 (1967) 308-310
- [5] Y.F. Yao, J.T. Kummer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29 (1967) 2453-2475
- [6] R.C. Agrawal, R.K. Gupta, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1131-1162
- [7] M. Winter, R.J. Brodd, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4245-4269
- [8] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries 3<sup>rd</sup> Edition* (2002) McGraw-Hill
- [9] H. Takeshita, *Proceedings 18<sup>th</sup> International Seminar on Primary and Secondary Batteries* Fort Lauderdale (USA) March 2001
- [10] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (1983) Chelsea Dielectric Press
- [11] K. Funke, D. Wilmer, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1392-1333
- [12] K. Funke, *Bunsen Magazin* 11 (2009) 216-233
- [13] K.L. Ngai, *Physical Review B* 48 (1993) 13481
- [14] J.R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 812-827
- [15] K. Funke, *Journal of Non Crystalline Solids* 172-174 (1994) 1215-1221
- [16] J.R. Macdonald, *Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 6192-6199
- [17] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3974-3990
- [18] P. Maldonado-Manso, E. Losilla, M. Martínez-Lara, M.A. Aranda, S. Bruque, F. Mouahid, M. Zahir, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 1879-1885
- [19] K. Arbi, M. Tabellout, M.G. Lazarraga, J.M. Rojo, J. Sanz, *Physical Review B* 72 (2005) 094302
- [20] R. Jiménez, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1362-1371
- [21] C.P. Herrero, A. Várez, A. Rivera, J. Santamaría, C. León, O. V'yunov, A.G. Belous, J. Sanz, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3262-3268
- [22] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres, J. Sanz, *Solid State Ionics* 134 (2000) 219-228
- [23] J.C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D.L. Sidebottom, *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 046501
- [24] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S.V. Polyanetskaya, Y.I. Gornikov, *Inorganic Materials* 23 (1987) 412
- [25] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Communications* 86 (1993) 689-693
- [26] Y. Kawakami, H. Ikuta, M. Wakihara, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2 (1998) 206-210
- [27] S. García, J.M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Moran, M.A. Alario, *Solid State Ionics* 116 (1999) 11-18
- [28] A. Morata, S. García, E. Morán, M.A. Alario, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 2871-2875
- [29] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 203-207
- [30] J.A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M.T. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 619-621
- [31] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, O. V'yunov, A.G. Belous, J.A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 5148-5152
- [32] Y. Inaguma, M. Itoh, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 257-260



## Capítulo II: Técnicas Experimentales

### 1. Síntesis de los Materiales

El presente estudio se centra en conductores iónicos con estructura tipo Perovskita y NASICON, preparados mediante el procedimiento cerámico, a partir de óxidos, carbonatos y fosfatos de alta pureza. Los reactivos de partida, una vez deshidratados y descarbonatados, fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos, descritos por A. Várez *et al.* y K. Arbi *et al.* [1, 2, 3, 4]. En el caso de los Titanatos de Lantano con estructura tipo Perovskita, la temperatura final fue de  $1400K$ , mientras que en los Fosfatos de Titanio con estructura tipo NASICON la temperatura final fue de  $1200K$ .

La identificación de los compuestos obtenidos fue realizada por medio de la técnica de Difracción de Rayos-X. La técnica Rietveld fue utilizada para determinar los parámetros de malla de los compuestos obtenidos. La utilización del programa Fullprof permitió detectar la presencia de fases secundarias y estimar el contenido de las mismas.

### 2. Técnicas Experimentales

De un modo general, se ha llevado a cabo la caracterización estructural de las muestras mediante Difracción de Rayos-X. La determinación de los sitios ocupados por los iones Litio fue también llevada a cabo con *RMN* (señal de Litio 7). En estudios previos realizados en el ICMM, la Difracción de Neutrones permitió confirmar las conclusiones deducidas con la Espectroscopia *RMN*.

Las técnicas de *RMN* y de Impedancia Compleja fueron utilizadas para determinar la movilidad de los iones Litio a distintas temperaturas. En *RMN*, las frecuencias utilizadas fueron  $11MHz$  y  $150 MHz$ ; mientras que en Impedancia Compleja el rango utilizado fue  $20Hz - 1GHz$ . Con el fin de ampliar el rango de frecuencias, fue utilizada la técnica de Espectroscopia de THz en el dominio del tiempo.

#### 2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es frecuentemente utilizada en la caracterización de materiales. Esta técnica permite la identificación de distintas fases y la determinación de la estructura cristalina de las muestras estudiadas [5]. El fenómeno de *DRX* se manifiesta cuando un haz de radiación electromagnética (Rayos X), monocromática, con longitud de onda del orden del Å ( $10^{-10} m$ ), sufre una dispersión elástica coherente al incidir en una

muestra cristalina. En Difracción de Rayos X, las radiaciones más usuales están comprendidas entre  $0,5\text{\AA}$  y  $10\text{\AA}$ , siendo la más utilizada la longitud de onda de la radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ ) [6]. Una vez los Rayos X han incidido sobre el material, son dispersados por la red cristalina dando lugar a interferencias constructivas en ciertas direcciones y a la detección de máximos de intensidad [7].

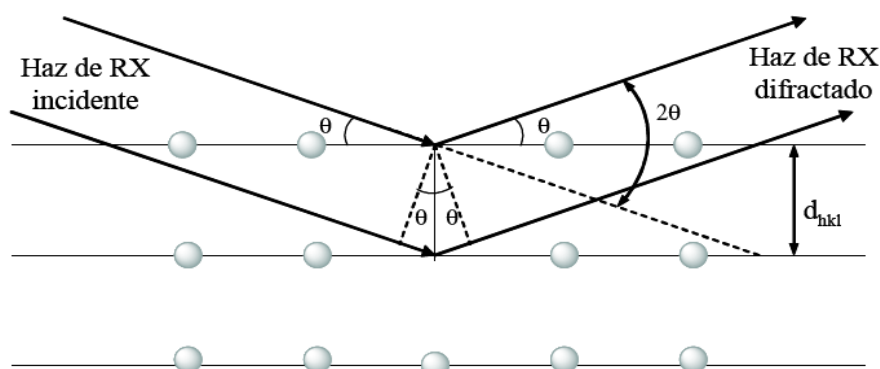


Figura 2-1. Difracción de Rayos X por un cristal

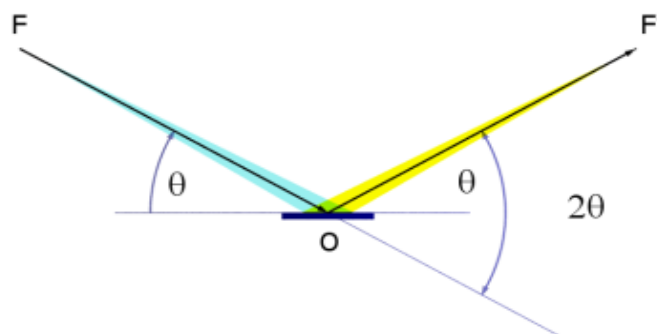
El fenómeno de difracción viene regido por la ley de Bragg (Ecuación 2.1), esquematizada en la Figura 2-1; cuando un haz de Rayos X incide sobre un cristal, los rayos son dispersados por los átomos de los distintos planos del cristal. De un modo más concreto, los rayos monocromáticos que penetran el material formando un ángulo  $\theta$  con los planos paralelos de índices  $h, k, l$  de Müller, serán dispersados constructivamente de acuerdo con la expresión:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (Figura 2-1). A partir de los parámetros experimentales  $\lambda$  y  $\theta$  se pueden obtener los valores  $d_{hkl}$ . Debido que las distancias interplanares son características de cada compuesto cristalino, su conocimiento permite la identificación de los distintos compuestos, al no existir dos sustancias que posean los mismos espaciados cristalinos [8].

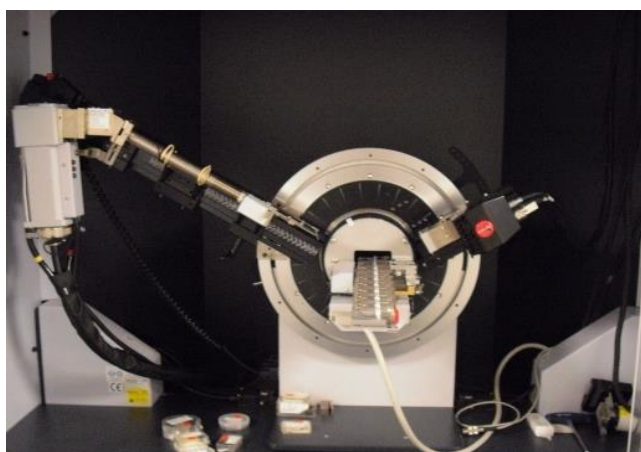
En muestras policristalinas, existe un gran número de partículas dispuestas aleatoriamente, por lo que en la muestra irradiada con un haz de Rayos X monocromático existen un gran número de partículas cristalinas que contribuyen a la difracción  $hkl$  dando lugar a conos de difracción [5]. La geometría empleada en este estudio es conocida como *Geometría de Bragg-Brentano*.

El haz de Rayos X procedente del foco lineal del tubo (**F**) incide sobre la muestra situada en el eje del goniómetro (**O**). La óptica del difractómetro se construye de tal manera que una rendija situada sobre el círculo del goniómetro re-enfoca (**F'**) el haz de Rayos X difractado por la muestra y lo dirige hacia el detector. En estos goniómetros se registra la intensidad de los Rayos X recibidos en el detector en función del doble del ángulo de Bragg (**2θ**) [9].



*Figura 2-2.* Esquema de la geometría Bragg-Brentano usada en la adquisición de los datos de difracción de Rayos X

Las muestras tipo Perovskita fueron caracterizadas en el Departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid y las muestras con estructura tipo NASICON en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. En ambos casos, los diagramas de Rayos-X fueron obtenidos con radiación  $\text{Cu } K_{\alpha}$  en difractómetros Phillips X'Pert (Figura 2-3a) y Bruker D8 Advance (Figura 2-3b), ambos equipados con un monocromador curvado de grafito y una geometría Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ). La región  $2\theta$  analizada fue  $10^{\circ} - 90^{\circ}$ , con un paso de 0.02 y un tiempo de conteo de 10 seg por punto. Una pequeña cantidad de Si (NIST,  $a = 5.439040 \text{ \AA}$ ) fue mezclada con la muestra en un segundo barrido para determinar la corrección aplicada a la posición de los picos.



*Figura 2-3.* Difractómetros de Rayos X usados en la caracterización de los materiales (a) Universidad Carlos III de Madrid (b) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Las fases cristalinas y los parámetros de red fueron deducidos a partir de los difractogramas de Rayos X, usando el programa Fullprof [10]. La técnica Rietveld fue usada para deducir las características estructurales de las muestras.

## 2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear es utilizada para estudiar los entornos cristalinos que rodean los átomos. Esta técnica se basa en la capacidad que tienen los núcleos de interaccionar con campos magnéticos (Ver Anexo 1). El estudio de los espectros *RMN* de distintos núcleos ha permitido deducir la composición y ciertos rangos estructurales de los compuestos estudiados.

### 2.2.a Espectrómetro de RMN

Un espectrómetro de *RMN* está formado por un imán, una bobina y un sistema de transmisión-recepción de radiofrecuencias. Los espectros de *RMN* presentados en este trabajo fueron recogidos en un espectrómetro Avance-400 de Bruker de campo 9.4 T del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICMM-CSIC; trabajando a 155.45 MHz ( $^7\text{Li}$ ), 104.2 MHz ( $^{27}\text{Al}$ ) y 161.9 MHz ( $^{31}\text{P}$ ).

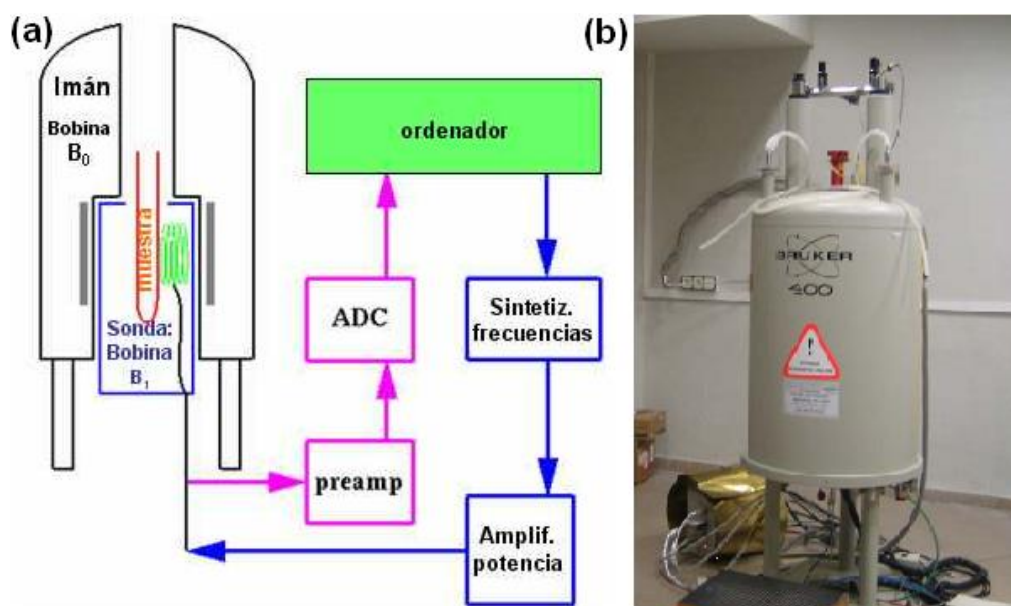


Figura 2-4. (a) Componentes del espectrómetro de *RMN* (b) Imán superconductor, utilizado en el Laboratorio *RMN* de Sólidos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICMM.

De forma general, el espectrómetro está formado por:

- El **Imán** utilizado para generar el campo magnético  $B_0$  constante en todo el volumen de la muestra y de gran estabilidad en el tiempo. La bobina superconductora, generadora del campo  $B_0$ , está sumergida en helio líquido. Para generar los gradientes que compensan las inhomogeneidades de campo  $B_0$  en la muestra, se usan diferentes bobinas por las que se hacen pasar distintas intensidades de corriente (unidad de shimming) [11].

- La muestra se dispone en el interior de la bobina emisora de la **sonda**. El paso de corriente alterna a través de ella, produce el campo  $B_1$  de radiofrecuencias utilizado en la irradiación. Esta bobina es utilizada también para detectar la señal producida por la muestra en la vuelta al equilibrio térmico. Las sondas modernas incorporan el dispositivo de giro de muestra (*MAS*) y la irradiación a diferentes frecuencias.
- El **emisor de radiofrecuencias** se compone de un generador de señales sinusoidales, un generador de impulsos, un modulador y un amplificador de potencia. La señal utilizada en la irradiación de la muestra, de duración comprendida entre micro y milisegundos, es llevada a la sonda a través de una línea de transmisión coaxial.
- El **receptor** desmodula, filtra y amplifica la señal emitida por la muestra. Posteriormente la señal es digitalizada por un ordenador, el cual facilita el posterior tratamiento de la misma. Este ordenador define también la velocidad de muestreo, realiza la transformada de Fourier y aplica los filtros que permiten aumentar el cociente señal/ruido en los espectros *RMN*.

El calentamiento o enfriamiento de la muestra se consigue mediante el control de un flujo de gas (aire seco o nitrógeno) enviado a la sonda. En el caso de la técnica *MAS*, este flujo de gas es utilizado en la rotación de la muestra.

### 2.2.b Interacciones Magnéticas. Técnica *MAS*.

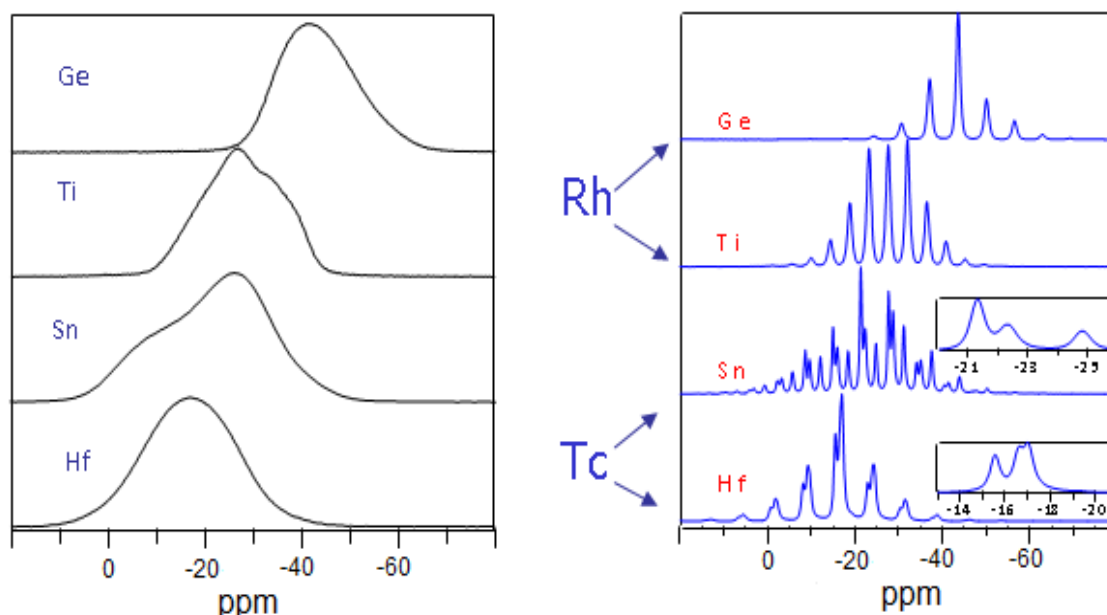


Figura 2-5. Espectros *RMN* de  $^{31}\text{P}$  en compuestos  $\text{LiR}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ ) con estructura tipo NASICON obtenidos en condiciones estáticas (a) y con la técnica *MAS* (b). La eliminación de las interacciones dipolares permite detectar varios sitios para el Fósforo en estructuras triclinicas [12]

La interacción de los momentos magnéticos de los átomos con los campos magnéticos locales produce importantes modificaciones en los espectros *RMN*. En el caso de

interacciones cuadrupolares mantenidas por el átomo (espín  $I$ ) con los átomos de Oxígeno, el espectro de *RMN* presenta señales formadas por  $2I + 1$  transiciones. La interacción dipolar entre momentos magnéticos de núcleos vecinos produce un ensanchamiento de los espectros de *RMN*. De un modo general, las interacciones locales varían con la orientación de la muestra respecto al campo magnético  $B_0$ , lo que hace que los espectros de las muestras policristalinas, al tener todas las orientaciones posibles, sean de baja resolución [13].

La rotación de la muestra entorno a un eje inclinado  $54^{\circ}44'$  respecto al campo  $B_0$  (Técnica *MAS*), reduce las interacciones dipolares y cuadrupolares aumentando la resolución experimental. En ciertos casos, la eliminación de estas interacciones permite detectar señales con diferente desplazamiento químico en los espectros *RMN* (Figura 2-5).

La rotación de la muestra en espectros *MAS* produce la aparición de señales igualmente espaciadas (velocidad de rotación expresada en ciclos/s) que reproduce la envolvente experimental de los espectros registrados. Cuando la velocidad de rotación aumenta, la separación entre las bandas de rotación aumenta, haciendo que el número de bandas de rotación disminuyan y que la intensidad de la banda localizada en el centro de gravedad (Desplazamiento Químico) del espectro aumente (ver Figura 2-5). Cuando la velocidad de rotación es mayor que la anchura de la señal *RMN*, únicamente es detectada una señal por cada entorno químico.

### 2.2.c Tiempos de Relajación

Después de haber irradiado la muestra con un pulso de  $90^{\circ}$ , la magnetización dispuesta en el plano  $xy$  comienza a precesar entorno del campo magnético  $B_0$ . La existencia de procesos de relajación hará que la magnetización vuelva al estado de equilibrio inicial, siguiendo el movimiento complejo representado en la Figura 2-6.

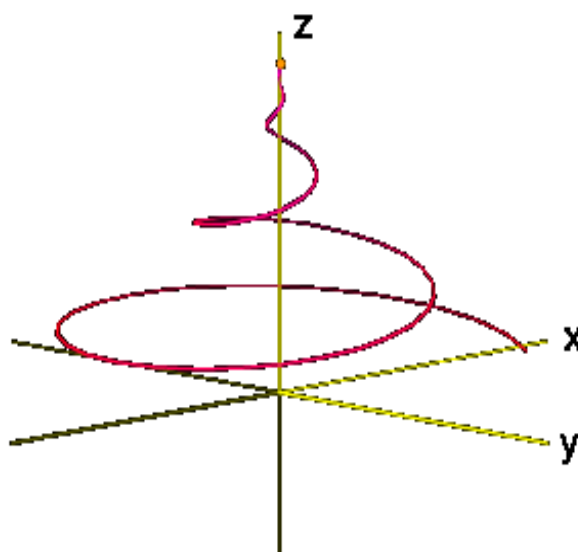


Figura 2-6. Movimiento de relajación de la magnetización después de un pulso de  $90^{\circ}$ .



De una forma sencilla se puede decir que la recuperación del equilibrio se lleva a cabo mediante dos procesos, una relajación longitudinal responsable de la recuperación de  $M_z$  según el eje z, y otra transversal que tiende a eliminar la componente transversal  $M_{xy}$  [14].

En este proceso se pueden definir dos tiempos de relajación:

- ✓ *Tiempo de relajación espín-red  $T_1$* : La recuperación de la magnetización en el eje z se produce mediante transiciones entre niveles de energía de los núcleos que liberan la energía captada durante el proceso de excitación. Esta liberación hace necesaria la presencia de un sistema que sea capaz de recibir la energía liberada, denominado "red". A este proceso se le asocia un tiempo de relajación espín-red,  $T_1$ , que describe la vuelta al equilibrio de la magnetización  $M_z$ :

$$M_z = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2.2)$$

- ✓ *Tiempo de relajación espín-espín  $T_2$* : La pérdida de magnetización en el plano xy, descrita con el tiempo de relajación espín-espín es debida a la interacción del núcleo con otros núcleos de su entorno. La vuelta al equilibrio de la magnetización conlleva una pérdida de fase en el giro de los momentos magnéticos, la cual produce la pérdida irreversible de la magnetización en el plano xy, de acuerdo con la expresión:

$$M_{xy} = M_0(\exp(-t/T_2)) \quad (2.3)$$

#### 2.2.d Eco de Espín

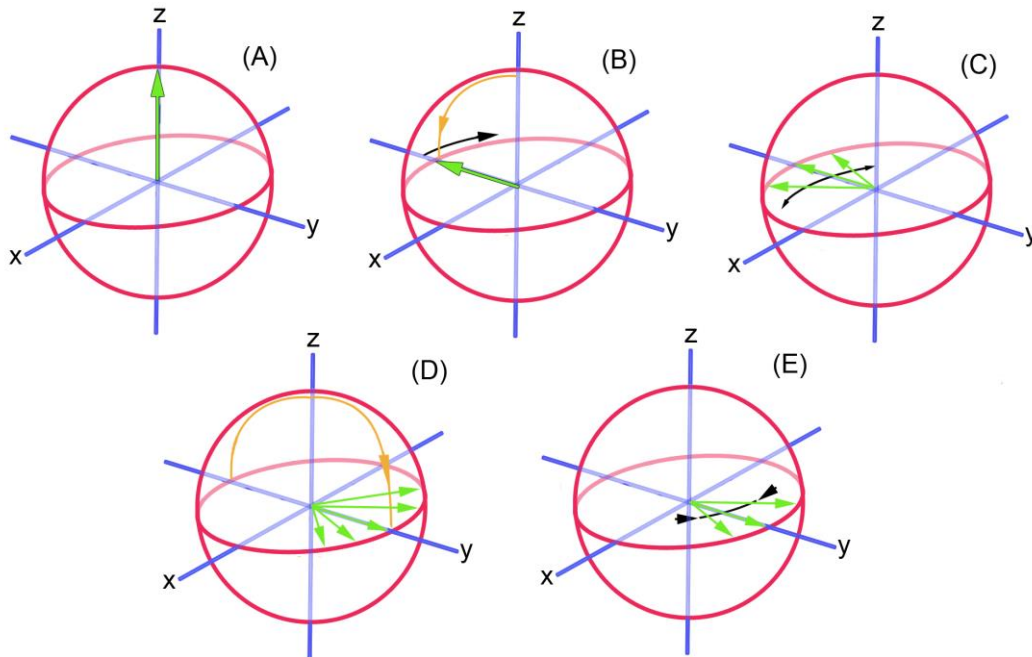


Figura 2-7. Secuencia de pulsos utilizada en la producción del eco de espín.

Con el fin de eliminar las inhomogeneidades residuales en el campo magnético  $B_0$ , E. Hahn y C. Purcell pusieron a punto la técnica de eco de espín [15, 16]. De un modo más concreto, la secuencia  $\pi/2 - \tau - \pi$  permite la obtención de un máximo en la señal *RMN*, denominado eco. El estudio de la variación del máximo de intensidad del eco en función del tiempo  $\tau$  permite deducir, una vez canceladas las inhomogeneidades, el verdadero valor de  $T_2$ . El efecto que produce esta secuencia en la magnetización es descrito en la Figura 2-7.

- La magnetización de la muestra, es la suma vectorial de los momentos magnéticos de todos los átomos. Esta magnetización se dispone paralela al campo magnético  $B_0$
- La aplicación de un pulso de  $\pi/2$  hace que la magnetización se disponga en el plano  $xy$
- Debido a las inhomogeneidades del campo magnético y a la relajación espín-espín, se produce un desfase en la orientación de los momentos magnéticos de los átomos (unos espines precesan más rápido que otros dejando de estar alineados y empezando a dispersarse en el plano  $xy$ ).
- La aplicación de un pulso de  $\pi$  hace que los espines más rápidos sean retrasados y que los espines más lentos estén adelantados en su precesión en torno al eje  $z$ .
- Este hecho hace que todos los espines (lentos y rápidos) se vuelven agrupar, originándose la detección de la señal *RMN* del eco. La intensidad de esta señal no está afectada por las inhomogeneidades del campo  $B_0$ , responsables de parte del desfase observado en la etapa C (detección de la señal *RMN*).

### 2.2.e Gradiente de Campo Pulsado (PFG)

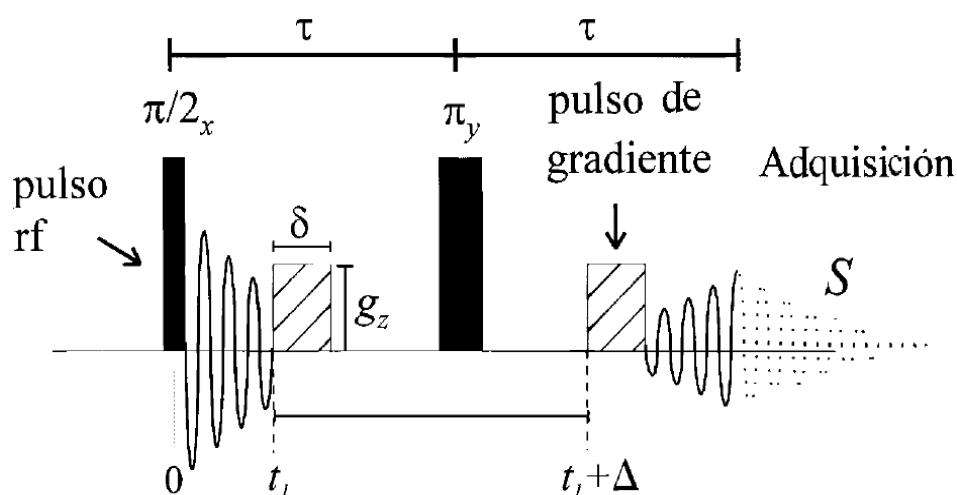


Figura 2-8. Secuencia de pulsos usados para medir los coeficientes de autodifusión con la técnica de gradiente de campo pulsado (PFG).

La difusión es la forma fundamental de transporte en los compuestos estudiados. La técnica de gradiente de campo pulsado (PFG) es un método de *RMN* puesto a punto para medir coeficientes de autodifusión. En este experimento se analiza la señal de eco producida con la secuencia  $\pi/2 - \tau - \pi$ . Con el fin de aumentar la sensibilidad de la

medida, se utilizan dos pulsos de gradiente de campo magnético  $g$  de duración  $\delta$ , aplicados en los periodos de espera  $\tau$  ( $t_1$  y  $t_1 + \Delta$ ) de la secuencia. En la figura adjunta se representa el experimento llevado a cabo con la técnica PFG.

Durante el primer periodo  $\tau$ , que separa los pulsos  $\pi/2$  y  $\pi$ , se aplica un pulso de gradiente de magnitud  $g$  y duración  $\delta$ , produciendo un importante desfase en la orientación de los momentos magnéticos, descrito por la expresión:

$$\phi_i(\tau) = \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1}^{t_1 + \delta} z_i(t) dt \quad (2.4)$$

donde el primer término corresponde al cambio de fase debido al campo  $B_0$  y el segundo debido al pulso de gradiente. Después de aplicar el pulso  $\pi$  de radiofrecuencias, se aplica un segundo pulso de gradiente de igual magnitud y duración. Si los átomos no han sufrido ninguna traslación según el eje  $z$ , el pulso de gradiente  $\pi$  reorientara todos los espines, refocalizando la magnetización en el instante  $2\tau$ . Si los espines se han desplazado el grado de desfase producido por los gradientes de campo es irreversible y la refocalización es menor, disminuyendo de este modo la amplitud del eco (Figura 2-9). Si los átomos difunden, la función desplazamiento  $z_i(t)$  pasaría a depender de cambios producidos en la magnetización por los pulsos de gradiente de campo.

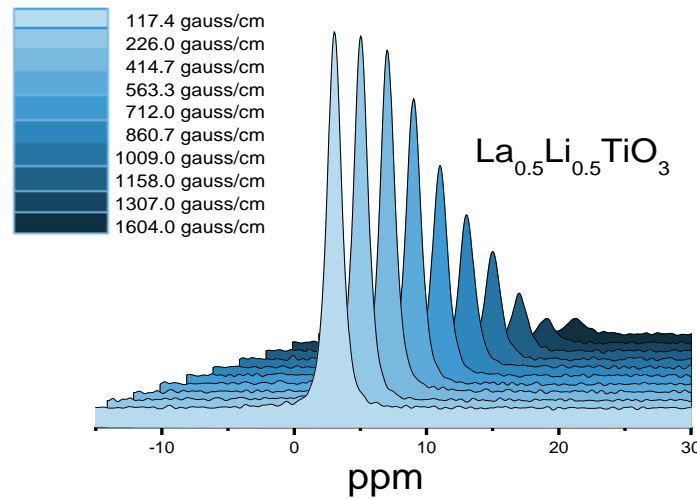


Figura 2-9. Espectro de PFG-RMN para la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . El espectro fue adquirido a 300K con  $\Delta = 20\text{ms}$ ,  $\delta = 2\text{ms}$ . A medida que la intensidad del gradiente aumenta, la intensidad del eco decrece.

En presencia de movimientos, la disminución de intensidad producida en la señal de eco de espín está descrita con la expresión:

$$\ln \left[ \frac{A^*(\tau_1 + \tau_2)}{A(\tau_1 + \tau_2)} \right] = -(\gamma g \delta)^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \quad (2.5)$$

donde  $D$  es el coeficiente de autodifusión de los espines nucleares [17]. El ajuste por mínimos cuadrados de la intensidad del eco obtenida para distintos valores de gradiente

de campo,  $g$ , permite determinar el coeficiente de difusión,  $D$ . En la Figura 2-10 se puede observar la influencia de diferentes combinaciones de los valores  $\Delta$  y  $\delta$  utilizados en este tipo de experimentos.

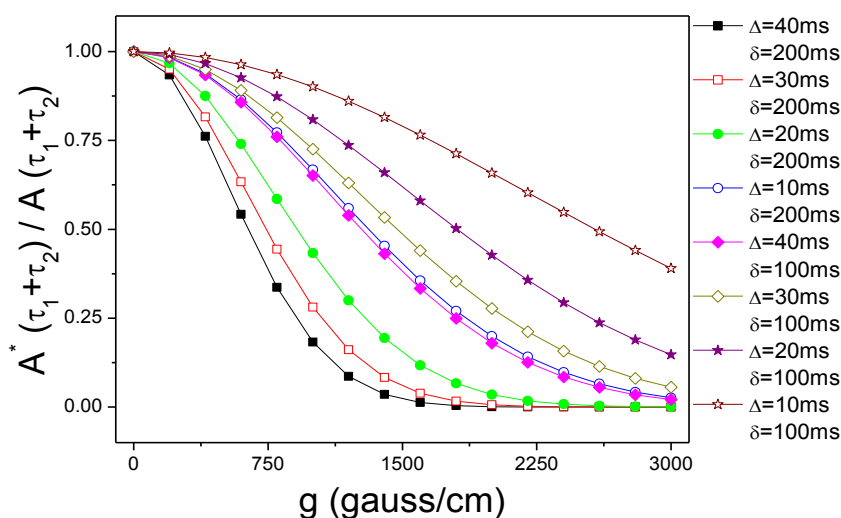


Figura 2-10. Dependencia de la intensidad de la señal de eco con la intensidad del gradiente de campo aplicado a núcleos con constante  $\gamma = 1.04 \times 10^4 \text{ rad/seg} \cdot \text{gauss}$ .

## 2.3 Espectroscopia de Impedancias (IS)

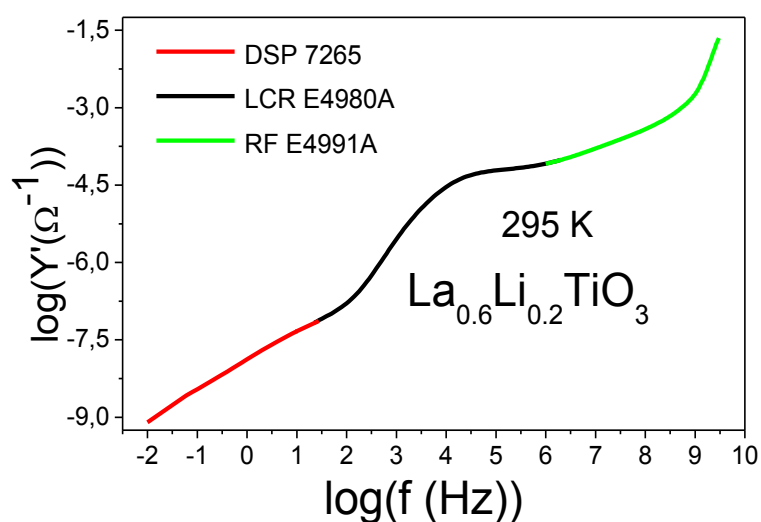


Figura 2-11. Sistema de medida de banda ancha disponible en el ICMM ( $1\text{mHz} - 3\text{GHz}$ ). Para cubrir este rango de frecuencias son utilizados un Lock-in DSP 7265  $0.1\text{mHz} - 10\text{kHz}$ , un LCR E4980A  $20\text{Hz} - 2\text{MHz}$  y un RF E4991A  $1\text{MHz} - 3\text{GHz}$ . El rango de temperatura analizado es  $100\text{K} - 700\text{K}$

La Espectroscopia de Impedancia se basa en la medida de la respuesta eléctrica, producida tras la irradiación de la muestra con una señal sinusoidal de una frecuencia concreta. Esta técnica se emplea para la caracterización dieléctrica de materiales tanto

aislantes como conductores. La utilización de un amplio rango de frecuencias permite la resolución de diferentes procesos de relajación, asociados a los fenómenos de conducción y polarización en materiales.

Las medidas de corriente continua utilizadas en la caracterización de conductores electrónicos no son aplicables en conductores iónicos debido a los procesos de bloqueo en los electrodos. Para evitar los procesos de bloqueo, es necesario aplicar campos alternos de frecuencias.

### 2.3.a Procesado de Materiales

Para llevar a cabo las medidas de impedancia se debe proceder al sinterizado de los materiales, para ello se preparan por presión uniaxial muestras en forma cilíndrica con un área circular de 12 mm de diámetro y un espesor de 1 mm; la compactación uniaxial es un proceso de conformado de polvos en el que la presión se transmite a la masa de polvos en una sola dirección.

Una vez obtenida la muestra compactada, esta se lleva a un horno donde se sinteriza a 1400K durante 6h en el caso de Perovskitas; en los tratamientos de calentamiento y enfriamiento se usa una rampa térmica de 1K por minuto. En el caso de muestras con estructura tipo NASICON, la muestra compactada se sitúa en un troquel que se lleva a un horno donde es calentada a 1200K, una vez se ha estabilizado la temperatura se aplica a la muestra una presión de 50 MPa durante noventa minutos, transcurrido este tiempo se enfría la muestra lentamente hasta temperatura ambiente. En todos los casos la densidad relativa de las muestras preparadas fue cercana al 90%.

Cada una de las muestras es posteriormente sometida a un proceso de pulido de las caras buscando que estas sean completamente plano-paralelas, con el fin de satisfacer los criterios geométricos requeridos para determinar la conductividad de estos materiales.

En las medidas de conductividad se depositaron sobre las caras más grandes y opuestas de las pastillas, electrodos bloqueantes de pasta de oro (DuPont QG150). Posteriormente las muestras fueron calentadas hasta 1073K durante una hora y enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente. Los electrodos fueron posteriormente pulidos buscando dar uniformidad y eliminar cualquier posible desnivel que afecte la medida. Finalmente, los bordes de las pastillas fueron revisados para descartar cualquier derramamiento del electrodo que pueda provocar corto-circuitos entre electrodos.

### 2.3.b Técnicas de Medida

Los equipos de medida de impedancias utilizados en este estudio se encuentran en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICM-CONIC. En las medidas realizadas se han utilizado dos configuraciones diferentes para cubrir el rango comprendido entre 20Hz y 2MHz (*régimen de bajas frecuencias*) y el rango entre 1MHz y 3GHz (*régimen de radiofrecuencias*).



Figura 2-12. Analizadores de Impedancia usados en las configuraciones de medida para cubrir el rango en frecuencias de  $20\text{Hz} - 3\text{GHz}$

### Régimen de Bajas Frecuencias ( $20\text{Hz} - 2\text{MHz}$ )

El montaje experimental utilizado en esta zona de frecuencias está formado por un criostato *Janis VPF700* conectado a una bomba de vacío que garantiza una presión entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  mbar en la zona donde se encuentra ubicado el material. La muestra se monta sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con una cámara de almacenamiento de nitrógeno líquido y con una resistencia calefactora cuya corriente es regulada mediante un controlador de temperatura *Lake Shore 331*. De esta forma se tiene un control sobre la temperatura con una precisión superior a  $50\text{ mK}$  en el rango  $90\text{K} - 480\text{K}$ .

A la célula de medida se conecta el analizador de impedancia, modelo *Agilent E4980A*, el cual cubre la ventana experimental  $20\text{Hz} - 2\text{MHz}$ . El sistema de medida y adquisición de datos se encuentra automatizado y es controlado a través de ordenador.

El método de medida usado por el *E4980A* es el conocido como Puente Compensado Automáticamente (*Auto Balancing Bridge Method*) el cual es comúnmente usado en instrumentos de medida de impedancia en Baja Frecuencia. Para determinar la impedancia compleja de la muestra es necesario medir el voltaje de la señal de prueba aplicado y la corriente que fluye a través de la muestra. La impedancia compleja es determinada con un circuito de medida formado por un generador de señales, y una asociación de medidores que permiten determinar el módulo y la fase del voltaje y de la corriente eléctrica medidos [18].

### Régimen de Radio Frecuencia ( $1\text{MHz} - 3\text{GHz}$ )

Para llevar a cabo las medidas de baja frecuencia, los instrumentos de medida deben satisfacer tres condiciones: 1) la impedancia en serie de los cables de medida debe ser despreciable, 2) las corrientes de tierra no deben participar en la medida y 3) la admitancia efectiva al final de los cables de medida debe ser la misma que en los

terminales del analizador; es decir, que no haya efectos de propagación [19]. Ninguno de estos factores puede ser satisfecho a aquellas frecuencias en las que la longitud de los cables de conexión es superior a la longitud de onda utilizada. Por este motivo, existen frecuencias por encima de las cuales, será necesaria la utilización de líneas de transmisión en la medida de las propiedades eléctricas.

Una línea de transmisión es un dispositivo utilizado para transportar la energía en forma de ondas electromagnéticas. En nuestras medidas, se ha usado una línea de transmisión coaxial formada por un conductor central de diámetro  $a$  y un conductor cilíndrico de diámetro interno  $b$ ; separados por material dieléctrico [20]. En las medidas llevadas a cabo para desarrollar esta memoria, ha sido utilizada la línea de aire coaxial Wiltron representada en la Figura 2-13.



Figura 2-13. (a) Línea de Aire Wiltron (b) Estructura de una línea coaxial

Todas las líneas coaxiales poseen una impedancia característica, que se determina a través de la relación:

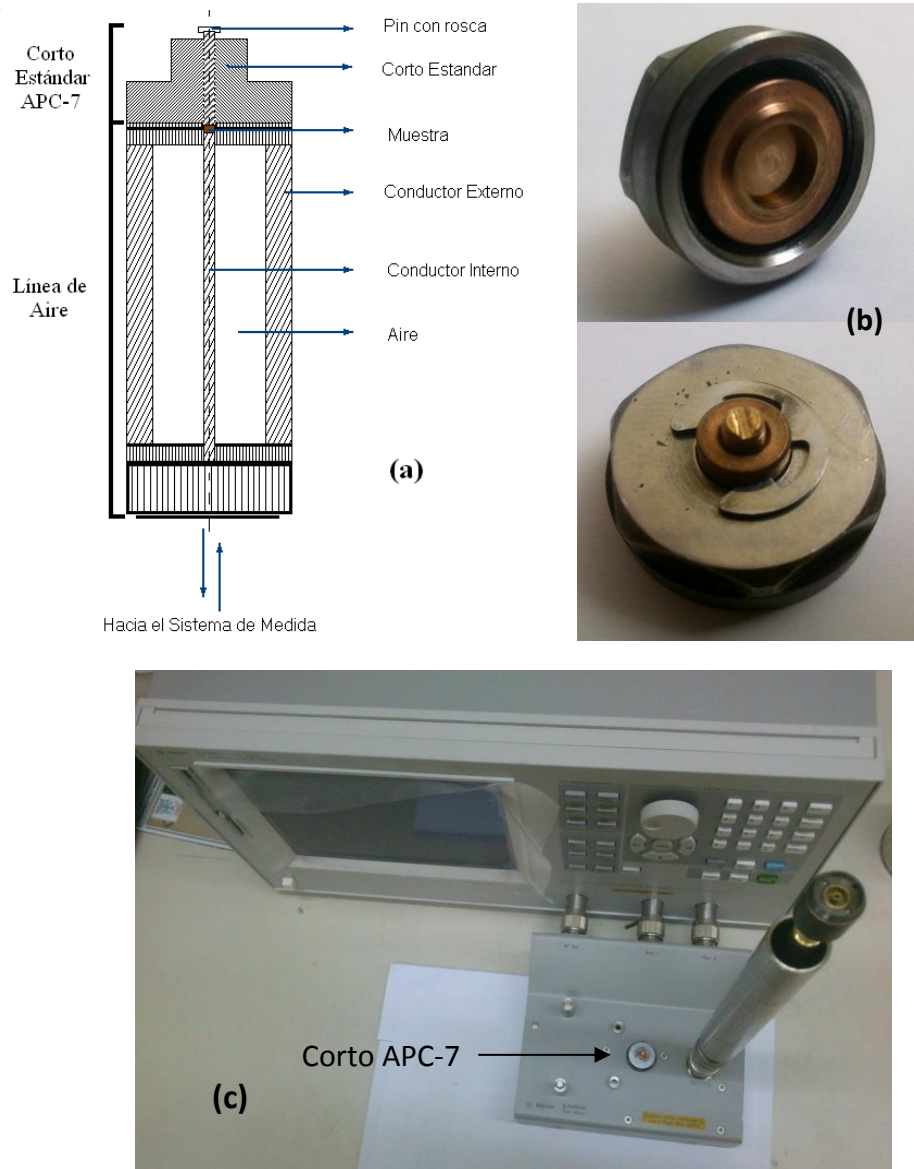
$$Z_0 = \left( \frac{\sqrt{\mu/\epsilon}}{2\pi} \right) \ln(r_0/r_i) \quad (\Omega) \quad (2.6)$$

donde  $r_0$  corresponde al radio interno del conductor externo y  $r_i$  al radio del conductor interno; para líneas de aire se tiene que  $\sqrt{\mu/\epsilon} = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377\Omega$  [21]. La impedancia característica de la línea coaxial usada en nuestro trabajo es de  $50\Omega$ .

Las medidas de alta frecuencia requieren el uso de un equipo de medida *Agilent E4991A* al cual se conecta la línea de aire a través de un conector coaxial *APC-7*. Este equipo está basado en el método de medida *RF I-V* [22]. En el interior del equipo existen un sintetizador de frecuencias con el cual se lleva a cabo el barrido de frecuencias, un atenuador de salida y dos configuraciones para medir altas o bajas impedancias. El circuito de medición está adaptado a una impedancia característica de  $50\Omega$ . Una vez realizado el montaje se lleva a cabo una calibración estándar (Abierto, Corto, Carga) en el plano de medida. Las medidas desarrolladas en este trabajo fueron efectuadas sobre muestras cilíndricas que poseen un diámetro de aproximadamente  $3\text{ mm}$  y espesores entre  $100\text{ }\mu\text{m}$  y  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Sobre las dos caras paralelas fueron depositados electrodos de oro.

Para llevar a cabo la medida, la muestra debe ser ubicada entre la línea de aire y un corto estándar *APC-7* modificado (Figura 2-14b), al cual se le ha generado una rendija donde se pone la muestra en estudio. Para poder lograr un contacto plano y paralelo de

la muestra con el conductor interno, se utiliza un soporte en forma de T, cuya cabeza posee un espesor despreciable respecto a la muestra [19, 23]. El corto posee un cilindro con rosca en su parte superior que permite mantener y ajustar la posición de la muestra sobre el conductor interno de la línea de aire (Figura 2-14). Una vez ensambladas la línea de aire y el corto, con la muestra en su interior, se llevan a cabo las medidas eléctricas.

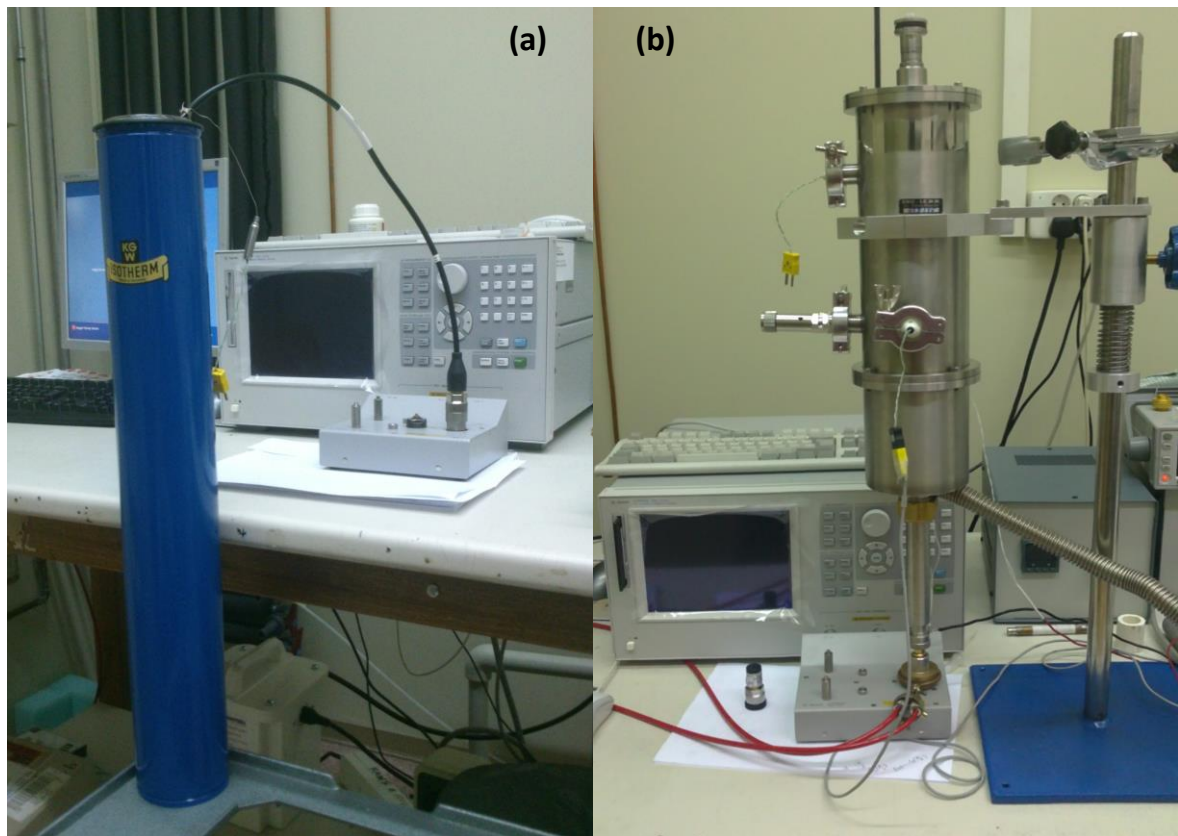


**Figura 2-14.** (a) Dispositivo de medida con la muestra situada entre el corto APC-7 y la línea de aire (b) Corto estándar modificado, en el que se observa la rendija inferior y el cilindro con rosca de la parte superior (c) Disposición de la línea de aire en el sistema de medida

Al no existir un sistema comercial que permita controlar y variar la temperatura de medida, se tomó la decisión de poner a punto un sistema de medida propio. El montaje experimental cambia dependiendo del rango de temperaturas que se desee medir. En la región comprendida entre  $140K$  y  $300K$  se usa un cable extensor del puerto APC – 7 de la familia *Agilent 11857D* de  $50 \Omega$ ; donde uno de sus extremos se conecta al equipo



E4991A y en el otro se ubica la muestra estudiada. A través de un orificio en el cilindro con rosca se inserta un termopar que entra en contacto con la muestra. Una vez realizada la corrección y compensación en la extensión del puerto, se procedió a introducir el extremo del cable en un Dewar con Nitrógeno Líquido, buscando que el corto se ubique cerca del Nitrógeno sin llegar a entrar en contacto con él. Con el tiempo la temperatura del sistema desciende hasta  $140K$  ( $110K$  en el mejor de los casos). Una vez estabilizada la temperatura, se inicia el programa de medida. Mientras el Nitrógeno se evapora la temperatura del sistema aumenta. El equipo está programado para tomar datos cada 5 minutos. Una imagen del montaje experimental se presenta en la Figura 2-15a.



*Figura 2-15. Montaje Experimental desarrollado en el ICMM para llevar a cabo medidas de impedancia en el rango de  $1MHz - 3GHz$*

Por encima de la temperatura ambiente, se utiliza una cámara en la que se introduce la parte superior de la guía de ondas (Figura 2-15b). A la cámara se conecta una bomba de vacío que garantiza en el mejor de los casos una presión cercana a  $10^{-5}mbar$ . La elevada disipación térmica producida en el interior de la cavidad resonante de la guía de ondas hace difícil estabilizar las bajas temperaturas; sin embargo el sistema se diseñó en forma de criostato para cubrir un rango de temperaturas amplio desde los  $150K$  hasta temperaturas cercanas a los  $600K$ ; en la parte superior el sistema posee una cámara que permite almacenar Nitrógeno líquido y que al igual que el dedo frío del sistema de bajas frecuencias permite trabajar en temperaturas en torno a los  $150K$  en el mejor de los casos.

El sistema utilizado permite encajar la parte superior de la guía de ondas en una pieza de cobre, la cual proporciona el contacto térmico con un par de resistencias encargadas de aumentar la temperatura. Una vez sellada la cámara y generado el vacío, el programa de medida es iniciado y nuevamente se toman los datos cada cinco minutos mientras se varia la temperatura hasta  $600K$ . La disipación de energía en la guía hace difícil determinar el valor real de la temperatura de medida de la muestra (Ver apartado 4 del capítulo 4).

## 2.4 Espectroscopia de THz

La realización de una estancia en el grupo Dieléctricos y Espectroscopia de Fonones de la Academia de Ciencias de la República Checa, permitió utilizar la técnica de Espectroscopia de THz en el dominio de tiempos ( $0.1THz - 30THz$ ) en la caracterización de los materiales  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$  y  $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ .

La Espectroscopia de THz en el dominio de tiempos es la principal técnica utilizada en el laboratorio de Praga para medir dieléctricos complejos y la conductividad de muestras en el rango  $150GHz - 2.5THz$  [24]. En esta técnica, las propiedades del material son analizadas con impulsos cortos de THz. El esquema de generación y detección es sensible a la forma de la muestra, haciendo que el material afecte la amplitud y la fase de la radiación THz.

En las medidas eléctricas realizadas con Espectroscopia de THz; las pastillas preparadas tienen forma de paralelepípedo de  $10mm \times 10mm \times (0.1 - 0.3)mm$ . Las mayores superficies fueron pulidas hasta obtener un acabado especular.

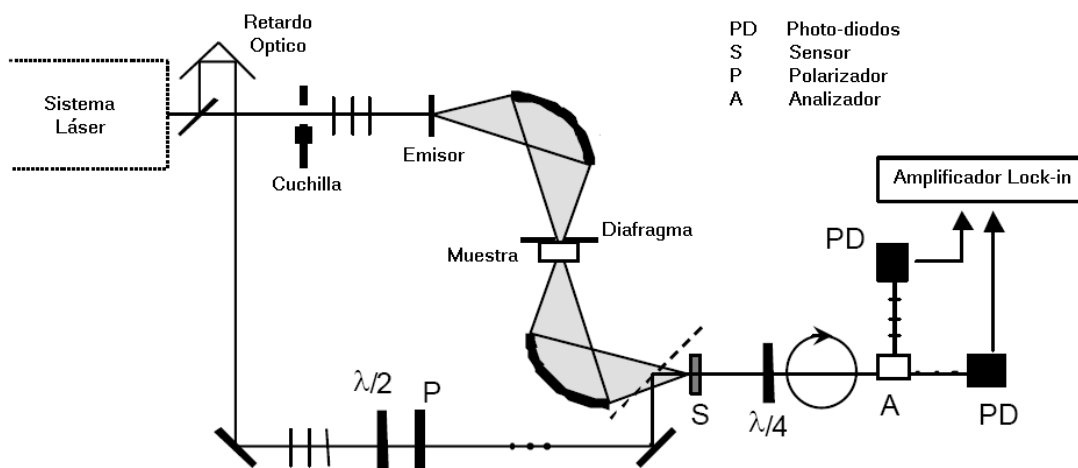


Figura 2-16. Configuración experimental utilizada en medidas de Espectroscopia de THz en el Dominio de Tiempos

La configuración utilizada en las medidas THz es mostrada en la Figura 2-16. Un láser de femto-segundos suministra una serie de impulsos en las frecuencias del infrarrojo cercano. El haz inicial pasa a través de un divisor que produce dos haces, el haz del impulso y el haz de referencia. El haz de impulso después de ser modulado por una cuchilla óptica (chopper) es enfocado sobre el emisor de THz, el cual libera un pulso de

sub-picosegundos de radiación THz en respuesta al pulso incidente. La radiación THz generada es enfocada sobre el detector usando dos espejos parabólicos fuera del eje, los cuales tienen un foco común en la posición de la muestra. El haz de referencia viaja hacia el detector, cuya respuesta es proporcional a la amplitud y el signo del campo eléctrico del impulso de THz. Al cambiar el tiempo de retardo entre los haces de impulso y referencia por medio del retardador óptico, el perfil temporal de la señal de THz puede ser visualizado [25].

La detección de la señal es producida dentro de un cristal electro-óptico  $\langle 110 \rangle$   $\text{ZnTe}$ , de 1 mm de espesor. Cuando el pulso de THz y el haz de referencia se copropagan a través del cristal electro-óptico, una modulación de fase es inducida sobre el haz de referencia la cual depende del campo eléctrico de la radiación THz. La modulación de fase del haz de referencia es medida con una lámina de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) y el haz es entonces dividido en dos rayos de polarización ortogonal por un prisma Wollaston. En este punto la modulación de fase del haz de referencia se convierte en una modulación de las intensidades de las dos polarizaciones ortogonales del rayo de prueba, las cuales son dirigidas hacia dos fotodiodos. Finalmente un amplificador Lock-in detecta la diferencia entre las intensidades medidas por los dos fotodiodos [25].

El método espectroscópico consiste en la medida de la forma de onda de referencia  $E_r(t)$  con un diafragma vacío y la señal  $E_s(t)$  con la muestra cubriendo todo el diafragma. Las dos señales obtenidas con la transformada rápida de Fourier, permiten definir la función de transmisión compleja de la muestra:

$$t(\omega) = E_s(\omega) / E_r(\omega) \quad (2.7)$$

En el caso de una muestra homogénea, el índice de refracción complejo  $N = n + jK$  esta relacionado con la función de transmisión a través de un sistema de ecuaciones que puede resolverse numéricamente, generando dos ecuaciones reales para los parámetros  $n$  y  $K$  [26].

Los parámetros  $n$  y  $K$  permiten describir las propiedades ópticas de cada material; sin embargo, en conductores iónicos es necesario también deducir la constante dieléctrica compleja  $\varepsilon^*(\omega)$ , la cual está relacionada con el índice de refracción complejo  $N$ , a través de las relaciones [27]:

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) + K^2(\omega) \quad (2.8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)K(\omega) \quad (2.9)$$

El sistema de medida se halla acoplado a un ordenador, el cual permite la adquisición de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia. El uso de las relaciones de Inmitancia, permite obtener las diferentes representaciones utilizadas en el análisis de la respuesta eléctrica de los materiales estudiados.

## Referencias

- [1] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres-Martínez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 134 (2000) 219-228
- [2] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1091-1097
- [3] R. Jimenez, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 179 (2008) 495-502
- [4] W. Bucheli, T. Durán, R. Jimenez, J. Sanz, A. Várez, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838
- [5] R. Guinebretière, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (2007) Edit. ISTE Ltd
- [6] J. Bermúdez Polonio, *Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X* (1967) Editorial Alhambra S.A.
- [7] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental* (2001) Edit. McGraw Hill
- [8] L. Cabrera, *Síntesis Electroquímica y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita – Tesis Doctoral* (2008) Universidad Autónoma de Madrid
- [9] [www.drxp.info/glosario/](http://www.drxp.info/glosario/)
- [10] [www.ill.eu/sites/fullprof/](http://www.ill.eu/sites/fullprof/)
- [11] M.A. París, *Movilidad del Litio en Conductores Iónicos con Estructura Perovskita y NASICON – Tesis Doctoral* (1997) Universidad Autónoma de Madrid
- [12] M.A. París, J. Sanz, *Physical Review B* 55 (1997) 14270-14278
- [13] A. Rivera, *Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional – Tesis Doctoral* (2003) Universidad Complutense de Madrid
- [14] L. Pérez Mendez, *Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear – Proyecto Fin de Carrera* (2009) Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicaciones de Barcelona
- [15] E.L. Hahn, *Physical Review* 80 (1950) 580-594
- [16] H.Y. Carr, E.M. Purcell, *Physical Review* 94 (1954) 630-638
- [17] W.S. Price, *Concepts in Magnetic Resonance* 9 (1997) 299-336
- [18] Agilent Technologies, *Agilent Impedance Measurement Handbook* 4<sup>th</sup> Edition (2009)
- [19] F. Mopsik, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 2456-2460
- [20] L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V. Varadan, V.K. Varadan, *Microwave Electronics, Measurement and Materials Characterization* (2004) Jhon Wiley & Sons Inc
- [21] K. Chang, *RF and Microwave Wireless System* (2000) Jhon Wiley & Sons Inc
- [22] Agilent Technologies, *Agilent Impedance Measurement Handbook* (2006)
- [23] Association Connecting Electronic Industries, *IPC-TM-650 Test Methods Manual* Number 2.5.5.10
- [24] [www.lts.fzu.cz](http://www.lts.fzu.cz)
- [25] S. L. Dexheimer, *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications* (2008) CRC Press Taylor & Francis Group
- [26] P. Kužel, J. Petzelt, *Ferroelectrics* 239 (2000) 949-956
- [27] J.T. Kind, C.A. Schmuttenmaer, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 10373-10379

## Capítulo III: Materiales

El interés despertado por los conductores iónicos de Litio deriva de su posible utilización en baterías de estado sólido. Para mejorar el comportamiento en dispositivos es necesario estudiar la dinámica de los portadores que generan la conductividad iónica.

En una primera etapa de esta Memoria; se presentaran las características estructurales que presentan los conductores de Litio. Más concretamente, se analizaran las características estructurales que tienen las Perovskitas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ , y los compuestos con estructura tipo NASICON,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ . Ambas series de compuestos contienen una red de canales tridimensional y presentan elevados valores de conductividad de Litio.

La utilización conjunta de técnicas de difracción (Rayos-X y Neutrones) y espectroscópicas (*RMN* y Raman) ha permitido en estudios anteriores la caracterización estructural de los compuestos estudiados [1-4]. Dada la pequeña contribución de los iones Litio a los procesos de difracción de Rayos X (*DRX*), su posición fue analizada con *DN* y *RMN*. En nuestro trabajo, al no disponer de Difracción de Neutrones, el estudio de la posición de los iones Litio fue abordado con la técnica *RMN*. Los datos deducidos con *RMN* sobre la movilidad de Litio serán comparados con los obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancias (*IS*).

### 1. Antecedentes Estructurales

#### 1.1 Materiales con estructura tipo Perovskita $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO)

En los Titanatos de Lantano, de fórmula  $\text{ABO}_3$  (Figura 3-1), la estructura de tipo Perovskita está formada por octaedros de Titanio (posiciones *B*) que comparten sus seis vértices con octaedros contiguos. Los cationes Lantano, rodeados por 12 Oxígenos, ocupan las posiciones *A* de la Perovskita. En el compuesto de referencia  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , 1/3 de los sitios *A* están vacíos. Los parámetros de malla son cercanos a 3.9 Å. De modo general, los cationes  $\text{La}^{3+}$  pueden ser sustituidos por tres cationes  $\text{Li}^+$  en la familia  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  disminuyendo la cantidad de vacantes nominales en las posiciones *A*, de acuerdo con la expresión  $\square_A = 1/3 - 2x$ .

La estructura de estos compuestos fue estudiada con Difracción de Rayos X, observándose en las muestras con menor contenido en Litio ( $x < 0.1$ ) que las vacantes catiónicas en sitios *A* están ordenadas en planos alternos a lo largo del eje *c*. Esta distribución se hace desordenada a medida que aumenta el contenido en Litio ( $x > 0.1$ ). En el primer caso, las muestras tienen estructura Ortorrómica y en el segundo caso es

Tetragonal. Las muestras enfriadas rápidamente desde 1400K presentan estructura Pseudo-Cúbica.

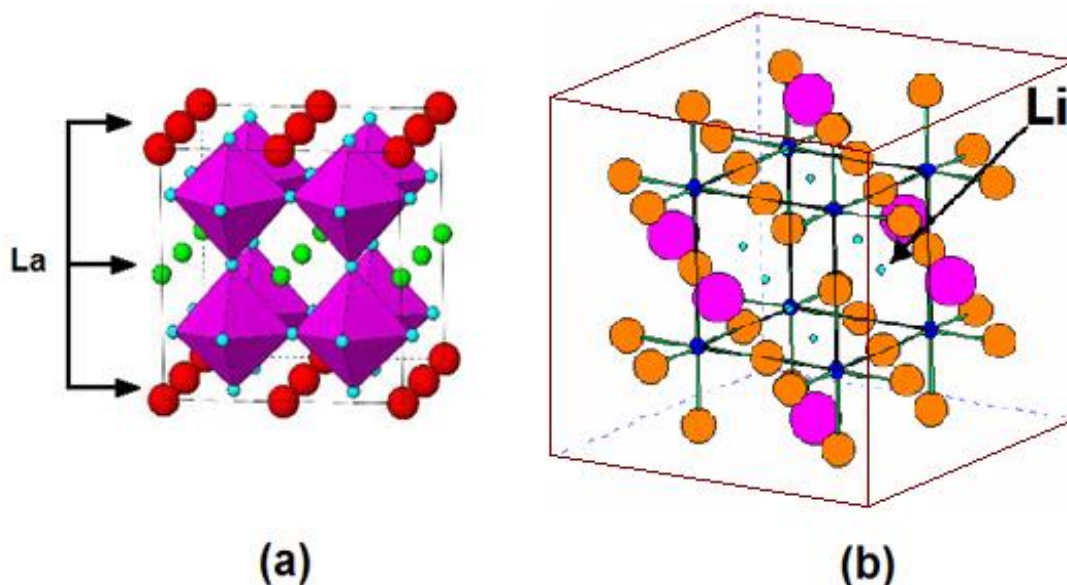


Figura 3-1. Representación de la estructura tipo Perovskita ( $ABO_3$ ) de los conductores iónicos LLTO donde se muestran los octaedros de Titanio, y la posición ocupada por los iones (a) Lantano y (b) Litio

La Difracción de Neutrones fue utilizada para determinar la posición de los átomos más ligeros (Oxígeno y Litio), permitiendo así definir mejor el giro de los octaedros y la posición de los iones Litio [4-12]. La muestra ordenada  $Li_{0.2}La_{0.6}TiO_3$ , enfriada lentamente desde 1400K, presenta una estructura ortorrómbica (G.E.  $Cmmm$ ) y un doblado de la celda unidad ( $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) a lo largo de los tres ejes de la celda cúbica primitiva. En esta fase, los tres parámetros de malla son cercanos a  $7.7 \text{ \AA}$  y los octaedros contiguos están girados  $6^\circ$  en sentido alterno a lo largo del eje  $b$  (esquema  $a^0b^-a^0$ ).

La distribución ordenada de los cationes  $La^{3+}$  permite acumular carga en planos alternos ( $z/c = 0.5$ ) a lo largo del eje  $c$ . Este hecho trae consigo que los cationes  $Ti^{4+}$  se desplacen del centro de los octaedros, creando tres tipos de distancias, una cercana a  $1.95 \text{ \AA}$  en el plano  $ab$  y otras dos, una más corta  $1.8 \text{ \AA}$  y otra más larga  $2.1 \text{ \AA}$  a lo largo del eje  $c$  (Figura 3-2). En muestras desordenadas,  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ , todas las distancias Ti-O son cercanas a  $1.95 \text{ \AA}$ .

En Perovskitas, la presencia de cationes con radio pequeño en posiciones  $A$ , es responsable del giro de los octaedros  $BO_6$ , haciendo que el ángulo de los enlaces Ti-O-Ti tome valores inferiores a  $180^\circ$  y que las ventanas plano cuadradas que conecten sitios  $A$  estén distorsionadas (Figura 3-2a). Este hecho hace que estas ventanas actúen como cuellos de botella para el movimiento de los iones Litio. En la muestra  $Li_{0.2}La_{0.6}TiO_3$ , el giro de los octaedros es menor a lo largo del eje  $a$ , favoreciendo la movilidad del Litio en esta dirección. En la muestra  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ , el giro octaédrico es similar a lo largo de los tres ejes, (esquema  $a^-a^-a^-$ ) [8, 10].

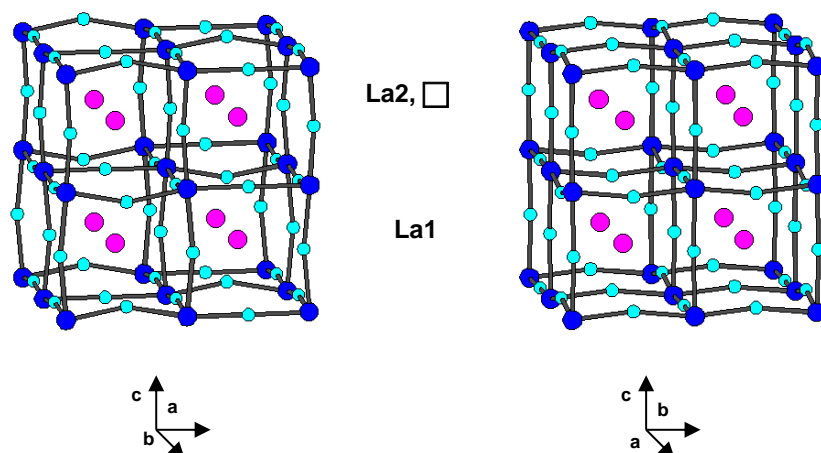


Figura 3-2. Ordenamiento de los átomos Lantano en planos  $ab$  alternos y desplazamiento de los cationes  $Ti^{4+}$  del centro de los octaedros. Desplazamiento de Oxígenos inducido por el giro de los octaedros (tilting).

El estudio estructural de los extremos ordenado  $Li_{0.2}La_{0.6}TiO_3$  y desordenado  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$  mostró la eliminación del giro de los octaedros a 800K y 1000K respectivamente. Esta eliminación es responsable de las transformaciones Ortorrómica ( $Pmmm$ )-Tetragonal ( $P4/mmm$ ) y Romboédrica ( $R\bar{3}c$ )-Cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) en las dos muestras analizadas. La redistribución de los cationes Lantano en los planos  $z/c = 0$  y 0.5 de la Perovskita se produce durante el calentamiento de la muestra a 1400K. Esto explica que los procesos de enfriamiento rápido solo consiguen desordenar las vacantes, cuando la muestra es previamente calentada a esta temperatura.

El análisis de mapas de Fourier de diferencias entre los factores estructurales deducidos experimentalmente y los calculados a partir de modelos estructurales sin Litio, permitió localizar los iones Litio cerca de las ventanas plano cuadradas que conectan celdas contiguas en la Perovskita  $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ . Teniendo en cuenta consideraciones electrostáticas, la situación más estable es aquella en la que las ventanas ocupadas por el Litio están situadas entre dos sitios  $A$  vacíos. Al aumentar la temperatura, los iones Litio se deslocalizan como puede apreciarse en la Figura 3-3, haciendo que a 700K apenas se pueda detectar su contribución al proceso de la difracción. En la muestra  $La_{0.6}Li_{0.2}TiO_3$ , este estudio fue más difícil debido al bajo contenido en Litio y al mayor número de sitios cristalográficos diferentes, susceptibles de ser ocupados por Litio.

Finalmente los estudios llevados a cabo sobre muestras  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$  han conducido a la conclusión que la cantidad de vacantes que participan en la difusión del Litio no solo son los sitios  $A$  vacantes ( $\square$ ), sino que además debe considerarse los sitios ocupados por el Litio ( $[Li]$ ) en cada muestra; debido que ambos sitios son energéticamente equivalentes. De este modo, la cantidad de vacantes totales está dada por la relación:

$$n_t = [Li] + \square \quad (3.1)$$



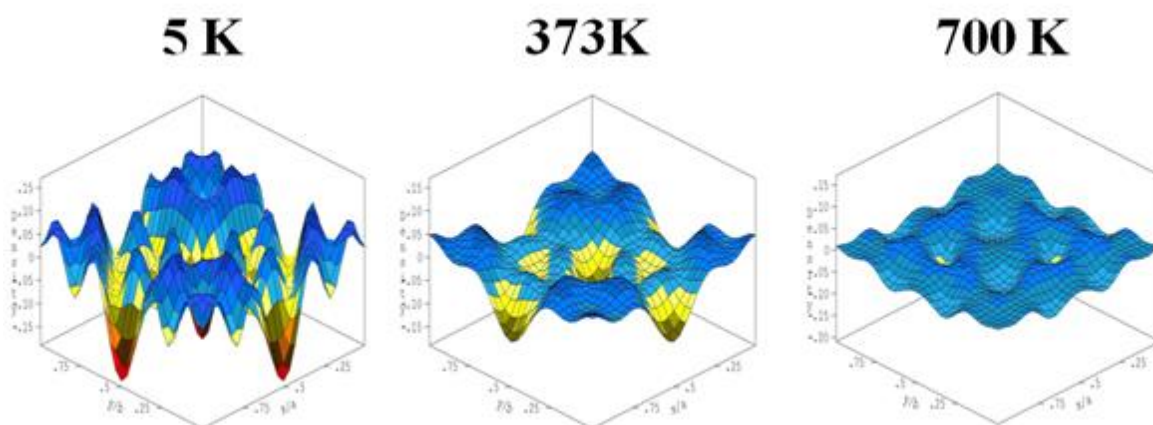


Figura 3-3. Mapa de diferencias de Fourier de la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  enfriada rápidamente desde 1400K; los mínimos de la figura corresponde con las posiciones ocupadas para el Litio. Al aumentar la temperatura los iones de Litio se deslocalizan en la Perovskita [10]

## 1.2 Materiales con estructura tipo NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$

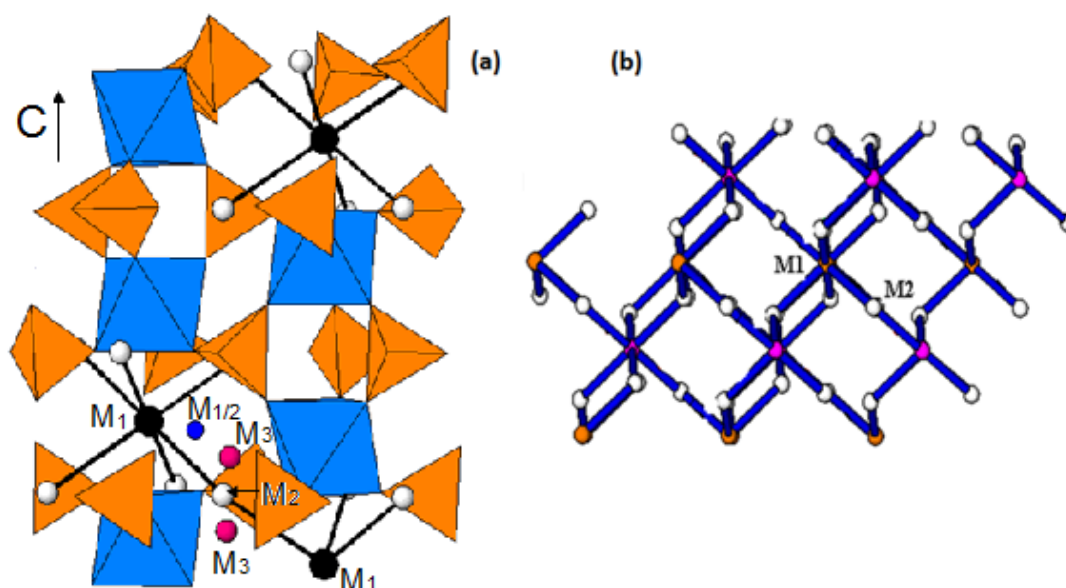


Figura 3-4. (a) Representación de la estructura tipo NASICON, donde pueden observarse la conexión entre octaedros y tetraedros; así como los sitios estructurales ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  y  $M_{1/2}$ ) ocupados por el Litio. (b) Vista esquemática de los caminos de conducción en compuestos con estructura tipo NASICON.

La estructura de estos compuestos está constituida por unidades estructurales  $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  formadas por 2 octaedros y 3 tetraedros. En la estructura tipo NASICON, cada octaedro comparte vértices con 6 tetraedros y cada tetraedro lo hace con 4 octaedros. La asociación de tetraedros y octaedros de unidades adyacentes permite conformar la estructura tridimensional de canales en estos compuestos (Figura 3-4a) [13]. En las



muestras estudiadas, los parámetros de malla son cercanos a  $a = 8.5\text{\AA}$  y  $c = 20.7\text{\AA}$ . La simetría ideal de los compuestos  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  es romboédrica  $R\bar{3}c$ ; aunque en algunos casos ha sido reportada la simetría triclinica.

El refinamiento estructural de estos compuestos ha permitido mostrar que los cationes alcalinos pueden ocupar dos posiciones diferentes en los compuestos  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ :

- Los sitios  $M_1$ , rodeados por seis oxígenos, situados en los ejes ternarios
- Los sitios  $M_3$ , rodeados por cuatro oxígenos, cerca de los sitios  $M_2$ . Los sitios  $M_3$  están distribuidos simétricamente en torno a los ejes ternarios

Las fases triclinicas se transforman en romboédricas al calentar la muestra por encima de la temperatura de transición.

En sistemas romboédricos donde  $M^{4+}=\text{Ti}$  o  $\text{Ge}$  los iones Litio ocupan los sitios  $M_1$ ; mientras que en muestras triclinicas  $M^{4+}=\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$  o  $\text{Hf}$ , los iones Litio se localizan en sitios intermedios  $M_{1/2}$  localizados entre las posiciones  $M_1$  y  $M_2$ ; la intersección de tres caminos de conducción en los sitios  $M_1$  (Figura 3-4b), hace que la presencia de vacantes en estos sitios favorezca la conductividad del Litio a larga distancia [14]. En estos compuestos, cada sitio  $M_1$  está rodeado por seis sitios  $M_3$  y cada  $M_3$  por dos sitios  $M_1$ .

## 2. Difracción de Rayos X

### 2.1 Perovskitas LLTO dopadas con Estroncio (LLSTO)

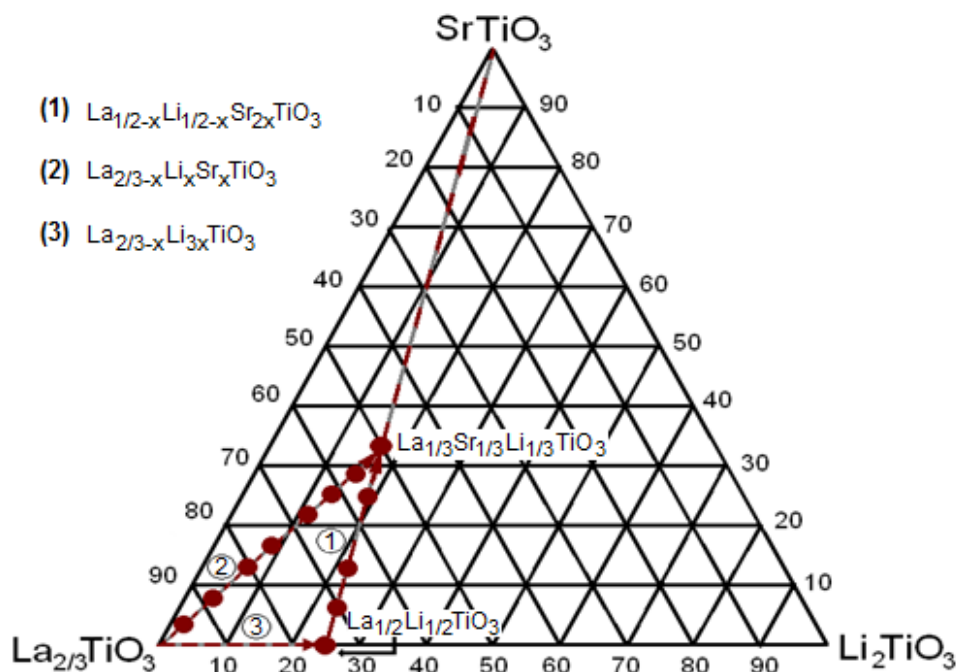


Figura 3-5. Diagrama  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , donde se ilustra el dopado con Sr en muestras LLTO. Los caminos 1 y 2 indican las soluciones sólidas estudiadas en esta memoria

En esta memoria se han estudiado las dos series de compuestos,  $\text{La}_{0.5-x}\text{Li}_{0.5-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  (LLSTO1) y  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (LLSTO2), representadas con las líneas 1 y 2 en el diagrama de fases ternario de la Figura 3-5.

En la primera serie  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  (LLSTO1), un catión  $\text{La}^{3+}$  y uno  $\text{Li}^+$  han sido remplazados por 2 cationes  $\text{Sr}^{2+}$ , en la segunda serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (LLSTO2), un catión  $\text{La}^{3+}$  es sustituido por un catión  $\text{Li}^+$  y un  $\text{Sr}^{2+}$ . Estos sistemas son complementarios, en la serie LLSTO1 la cantidad de vacantes nominales es constante,  $\square_A = 0$ , y la concentración de vacantes efectivas varia como  $n_t = Li + \square_A = 1/2 - x$ ; en la serie LLSTO2 la cantidad de vacantes nominales decrece de acuerdo a  $\square_A = 1/3 - x$ , pero la cantidad total de vacantes permanecen constantes  $n_t = Li + \square_A = 1/3$ .

El estudio estructural de los sistemas LLSTO a través de los resultados de Difracción de Rayos X con la técnica Rietveld, fue llevado a cabo con los modelos estructurales propuestos en la literatura para muestras sin Estroncio, dados en la Tabla 3-1 [4, 5, 15, 16]. En este análisis, el Litio no fue considerado debido a su bajo poder difractante. En los refinamientos estructurales los contenidos de Lantano y Estroncio fueron considerados iguales a los valores nominales.

Átomo	<i>Pmmm</i> (No. 47)		<i>P4/mmm</i> (No. 123)		<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i> (No. 221)	
	Posición	Coordenadas Atómicas	Posición	Coordenadas Atómicas	Posición	Coordenadas Atómicas
La1	1a	0, 0, 0	1a	0, 0, 0	1b	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
La2	1c	0, 0, $\frac{1}{2}$	1b	0, 0, $\frac{1}{2}$		
Ti	2t	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z \approx \frac{1}{4}$	2h	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	1a	0, 0, 0
O1	1f	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	1c	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
O2	2r	0, $\frac{1}{2}, z \approx \frac{1}{4}$	4i	0, $\frac{1}{2}, z$	3d	$\frac{1}{2}, 0, 0$
O3	2s	$\frac{1}{2}, 0, z \approx \frac{1}{4}$				
O4	1h	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	1d	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		

Tabla 3-1. Modelos Ortorrómbico, Tetragonal y Cubico, usados en los refinamientos estructurales de Perovskitas LLSTO. En estos modelos, el Litio no fue considerado

### 2.1.a Perovskitas $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1)

Los diagramas de Rayos X de esta serie fueron registrados a temperatura ambiente. Los difractogramas de muestras con  $x = 0.032$  y  $x = 0.125$  se presentan en la Figura 3-6. Todas las muestras analizadas exhiben los picos de difracción típicos de una Perovskita cubica de celda ( $a_p \times a_p \times a_p$ ). Cuando el contenido de Estroncio aumenta, los picos de DRX se desplazan a ángulos menores indicando que los parámetros de red aumentan con el contenido de Estroncio (radios iónicos de Sr ( $1.44 \text{ \AA}$ ) y La ( $1.32 \text{ \AA}$ )). En estos difractogramas, fueron también detectados picos más anchos, marcados con asteriscos, que corresponden a una Perovskita tetragonal doble ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) y un pico marcado con una flecha que corresponde al compuesto  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . El estudio estructural referente a

posibles giros de los octaedros y a la ocupación de los iones Litio requiere la utilización de Difracción de Neutrones que no ha podido ser llevado a cabo hasta el presente.

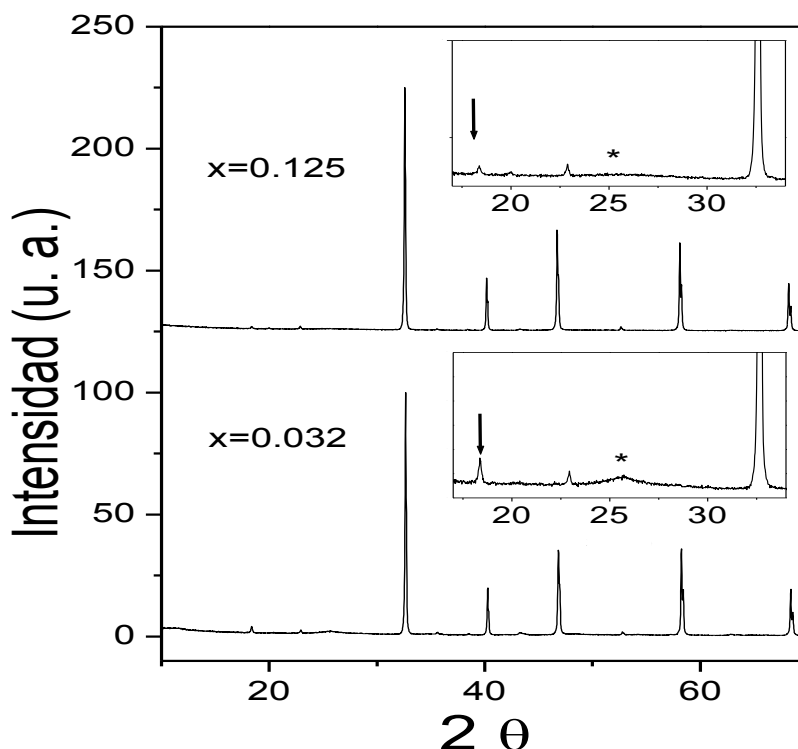


Figura 3-6. Difracción de Rayos X de la serie  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ . Los insets muestran el pico asociado a la impureza  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (marcado por una flecha) y el correspondiente a una Perovskita doble (indicado con un asterisco)

En el análisis de la serie LLSTO1 se tomaron micrografías *SEM* (Figura 3-7), usándose la combinación *BSE* y *EDS* para identificar posibles cambios de composición. En las muestras  $x = 0.063$  y  $x = 0.125$ , las microestructuras corresponden a muestras homogéneas bien densificadas. Por otro lado, alguna porosidad (contraste negro) fue identificada en las muestras estudiadas, la cual aumenta en muestras con mayor contenido en Estroncio. La microestructura descrita corresponde a Perovskitas estudiadas con Rayos X y *EDS*, las cuales presentan composiciones cercanas a las nominales (Ver Tabla 3-2).

$x$	0.032(I)	0.032 (II)	0.063	0.125
La	15.4		14.0	11.7
Sr	2.4		4.2	8.3
Ti	32.0	75.4	33.1	31.6
O	50.2	24.6	48.7	48.4
La:Sr:Ti	0.48:0.07:1.00		0.42:0.126:1.00	0.37:0.26:1.00

Tabla 3-2. Resultados del microanálisis *EDS* en distintas zonas de muestras  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ . La relación La:Sr:Ti es indicada para cada composición

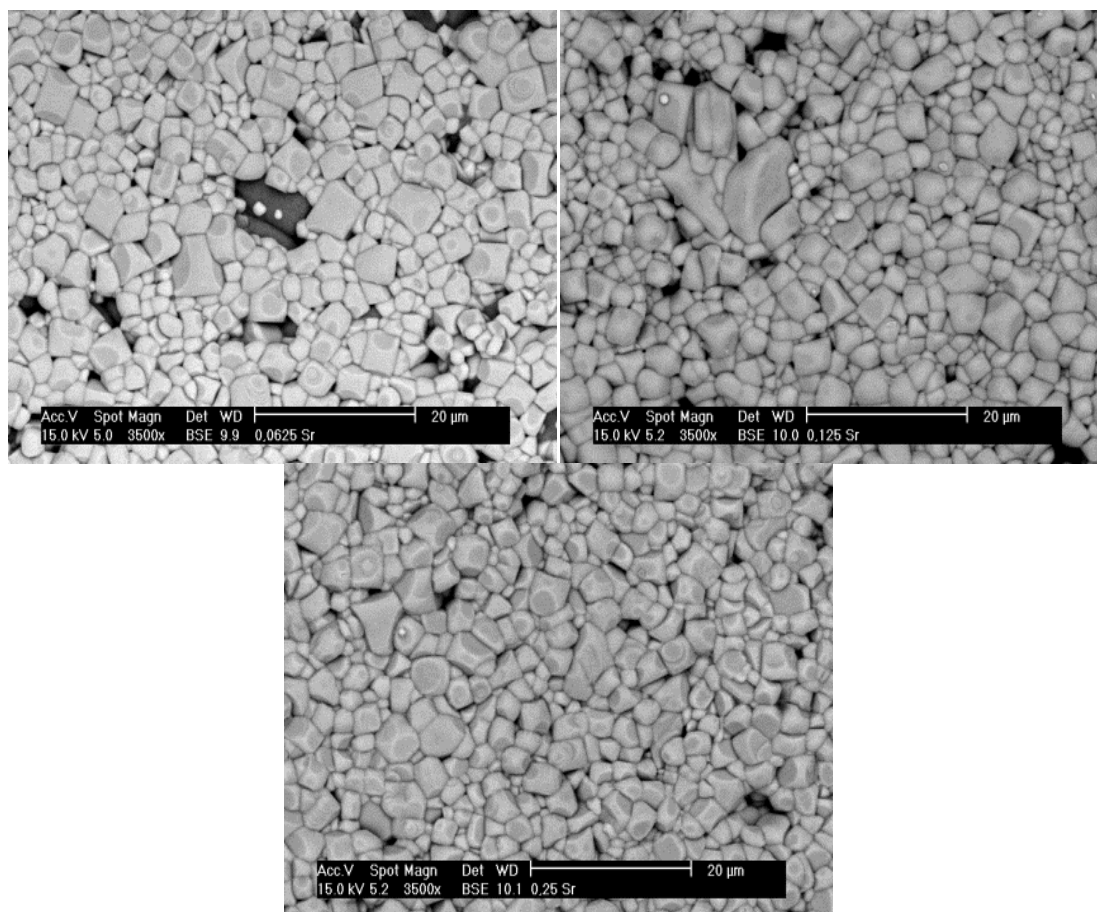


Figura 3-7. Micrografías SEM obtenidas con detector BSE para las composiciones  $x = 0.032$ ,  $x = 0.063$ ,  $x = 0.125$  del sistema  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$

Para la composición  $x = 0.032$ , las micrografías muestran la presencia de una fase secundaria, que es asociada al contraste gris oscuro detectado en las imágenes BSE. El análisis EDS muestra la ausencia de Estroncio y Lantano en esta fase, la cual es compatible con Óxidos de Titanio ó Titanatos de Litio. En el caso de las zonas gris claro, la composición obtenida por EDS corresponde con la composición de la Perovskita.

El análisis de los Rayos X de la serie LLSTO1, muestra la formación de una solución solida aparentemente homogénea. La ley de Vegard es una aproximación empírica lineal que describe la relación existente entre los parámetros de red y la composición de las muestras estudiadas. De acuerdo con el radio iónico de los cationes, los parámetros de red deberían aumentar linealmente desde  $3.8763\text{\AA}$  ( $x = 0.032$ ) a  $3.8930\text{\AA}$  ( $x = 0.25$ ) con el contenido de Estroncio de las muestras. En la Figura 3-8 se muestra la variación de los parámetros de la celda unidad con el contenido de Estroncio. El análisis de esta figura muestra una desviación importante entre los valores esperados y los medidos experimentalmente, mostrando una marcada curvatura en la representación.

Tendencias similares fueron reportadas en el sistema  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-MgO}$  [17], atribuidas a la presencia de clústeres asociados a una segregación incipiente de cationes en las soluciones solidas analizadas. En el caso del sistema  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  se describieron resultados similares [18, 19, 20], que fueron adscritos a la presencia de deformaciones elásticas en la celda unidad en muestras en las que la coherencia estructural era mantenida [21]. El

estudio estructural de la familia LLSTO1 muestra que la distribución de Lantano y Estroncio es aleatoria en el único sitio cristalino de la Perovskita.

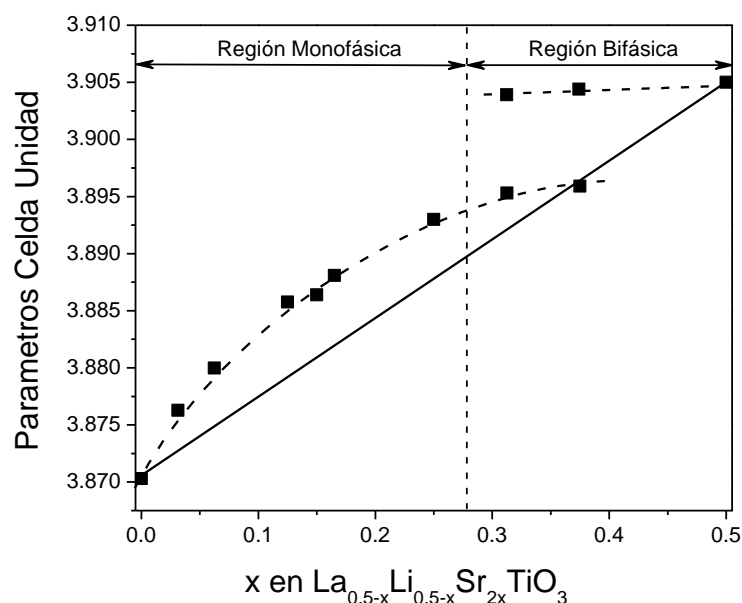


Figura 3-8. Desviación positiva de la ley de Vegard en muestras del sistema  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$

La presencia de dos fases en las muestras ricas en Estroncio ( $x > 0.25$ ) fue detectada mediante Rayos X y SEM. El análisis de los parámetros de la celda unidad de ambas fases sugiere la segregación de una fase rica en Estroncio con composición cercana a  $\text{SrTiO}_3$ . En muestras con bajo contenido de Sr ( $x \leq 0.125$ ), la presencia de un halo amorfo en los picos característicos de una Perovskita doble ( $2\theta \approx 25.6^\circ$  y  $34.7^\circ$ ) fue atribuida a la existencia de defectos de apilamiento extensos que producen el ensanchamiento de ciertos picos de difracción [22, 23, 24]. El estudio de las desviaciones observadas en la ley de Vegard requiere la realización de estudios adicionales orientados a la detección de segregaciones catiónicas a nivel nanométrico. Para minimizar estos efectos otros métodos de síntesis deberían ser utilizados.

	0.0312	0.0625	0.125	0.150	0.165
$a$	3.8763 (1)	3.8800 (1)	3.8857 (1)	3.8864(1)	3.8881 (1)
$d\text{La} - \text{O}$	2.7409	2.7436	2.7476	2.7481	2.7493
$d\text{Ti} - \text{O}$	1.9381	1.9400	1.9429	1.9432	1.9440

	0.250	0.3125 (I)	0.3125 (II)	0.375 (I)	0.375 (II)
$a$	3.8930 (1)	3.8950 (1)	3.9033 (1)	3.8959 (1)	3.9044 (1)
$d\text{La} - \text{O}$	2.7528	2.7542	2.7601	2.7548	2.7608
$d\text{Ti} - \text{O}$	1.9465	1.9475	1.9517	1.9479	1.9522

Tabla 3-3. Parámetros estructurales de los patrones de difracción de Rayos X para el sistema LLSTO1. Todos los refinamientos fueron realizados con una celda cubica  $Pm\bar{3}m$ , G.E. (No. 221)

En el estudio estructural de la serie LLSTO1 con el método Rietveld, diferentes modelos estructurales propuestos para la Perovskita doble ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) de simetría tetragonal

y grupo espacial  $P4/mmm$  han sido utilizados [5]; sin embargo, la ausencia de picos relacionados con súper-estructura hace que sea más conveniente adoptar una celda unidad de alta simetría. Los patrones de Rayos X fueron posteriormente refinados con una Perovskita cubica ( $a_p \times a_p \times a_p$ ) con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , donde los átomos Lantano y Estroncio están distribuidos aleatoriamente en los sitios  $A$  de la Perovskita. Los parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld son dados en la Tabla 3-3. Durante el refinamiento estructural, la contribución del Litio no fue tomada en cuenta debido a su bajo poder difractante. De acuerdo con las limitaciones de la técnica *DRX*, modelos estructurales asociados a diferentes esquemas de rotación octaédrica, tal como el modelo romboédrico detectado en estudios de Difracción de Neutrones en  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  [10, 25], no pudieron ser analizados.

### 2.1.b Perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2)

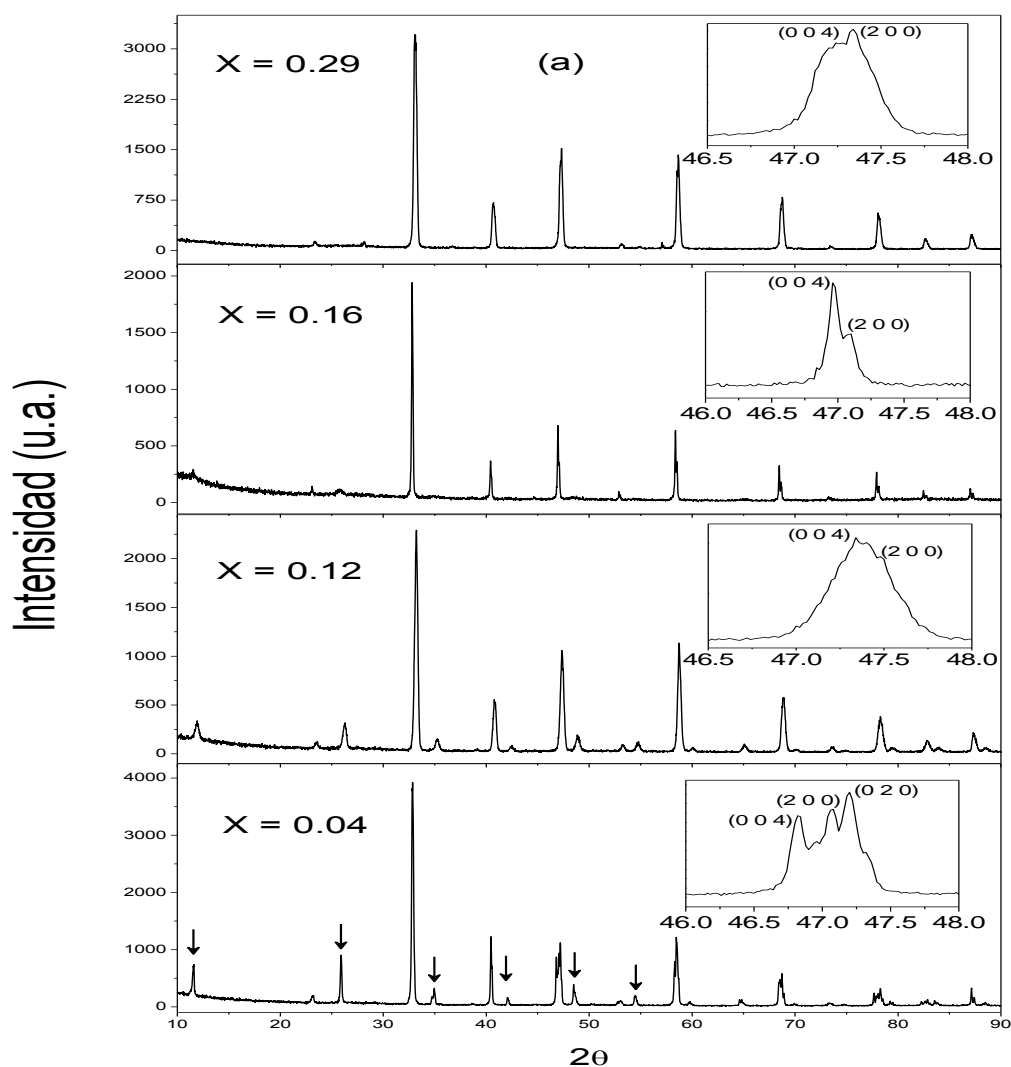


Figura 3-9. Difracción de Rayos X de la serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Los picos de superestructura son indicados con flechas. El desdoblamiento de los picos  $\{200\}$  se muestra en los inset de cada figura.

Los diagramas de Difracción de Rayos X de la serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (LLSTO2), registrados a temperatura ambiente, son dados en la Figura 3-9. Por debajo de  $x = 0.21$ ; no fueron observadas fases secundarias; sin embargo, para altos contenidos de Litio la presencia de una fase secundaria de Titanio y Litio fue detectada. Todas las muestras presentan estructura tipo Perovskita: las muestras con  $x > 0.16$  fueron indexadas con una celda unidad cubica primitiva ( $a_p \times a_p \times a_p$ ), mientras que aquellas con  $x \leq 0.16$  la indexación fue realiza con una Perovskita doble ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) con dos tipos de simetría. Para las muestras con  $x < 0.08$ , los splittings {200} característicos de Perovskitas ortorrómbicas (grupo espacial  $Pmmm$ ) fueron detectadas (inset Figura 3-9). En el caso de muestras con  $0.08 < x < 0.16$ , la simetría es tetragonal (G.E.  $P4/mmm$ ). Los picos de superestructura relacionados con el doblado de la celda desaparecen por encima de  $x = 0.16$  (Figura 3-9).

Las reflexiones de superestructura, marcadas con flechas en la Figura 3-9 son más anchas que aquellas de la subred cúbica y su intensidad disminuye con el contenido de Estroncio de la muestra, indicando un aumento progresivo en el desorden de los cationes. En muestras enfriadas rápidamente (quenchedas) desde la temperatura de síntesis [26], las características estructurales difieren de las observadas en nuestro trabajo. La utilización de la técnica *TEM*, permitió a los autores de este trabajo concluir que la celda unidad es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$  y que la simetría de las muestras es Ortorrómbica.

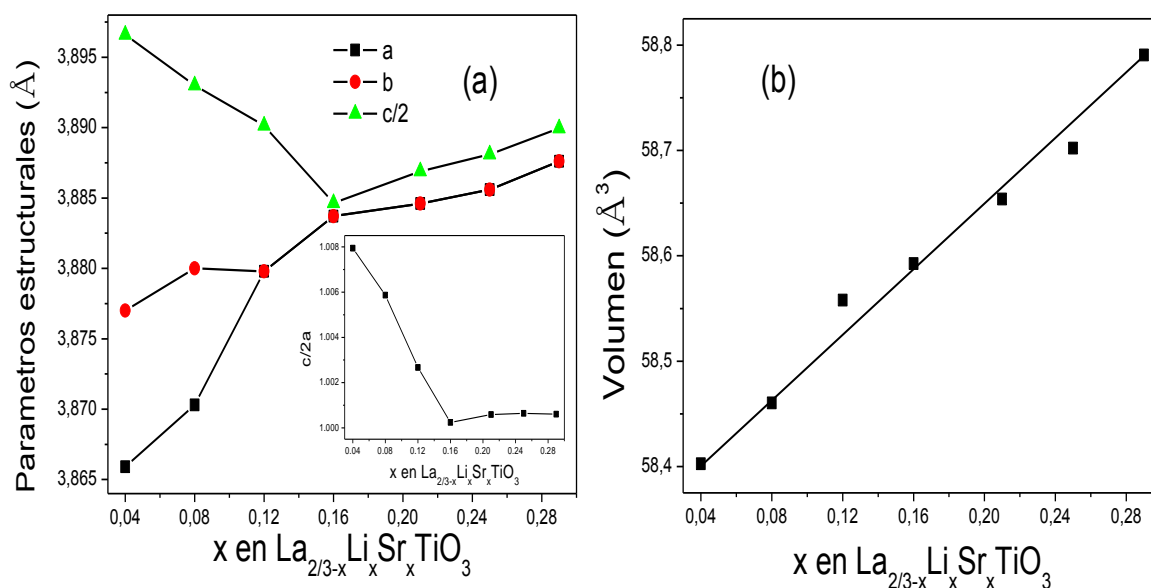


Figura 3-10. (a) Evolución de los parámetros de red y (b) Variación del volumen de la celda unidad con el contenido en Sr. En el inset de la figura (a) se muestra la evolución del parámetro  $c/2a$

De acuerdo con el radio iónico de los átomos, el volumen de la celda unidad aumenta con el contenido de Estroncio (Figura 3-10b). En la Figura 3-10a, se muestra la dependencia de los parámetros de la celda unidad con la composición: por debajo de  $x = 0.16$  los parámetros  $a$  y  $b$  aumentan con el contenido de Estroncio, mientras que el eje  $c$  decrece; sin embargo, por encima de la composición  $x = 0.16$ , el parámetro  $c$  incrementa de la misma forma que lo hacen los parámetros  $a$  y  $b$ . La variación de los parámetros  $a$  y  $c$  (Volumen de la celda unidad) de estas Perovskitas es mucho más lineal

que la deducida en la serie anterior (Ley de Vegard). En esta serie de muestras, la relación  $c/2a$  decrece desde 1.006 hasta 1 a medida que aumenta el contenido de Estroncio, permaneciendo cercana a uno para los contenidos de Estroncio más elevados,  $x \geq 0.16$  [27]. Esta variación es mostrada en el inset de la Figura 3-10a.

Los parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld son dados en la Tabla 3-4. Al igual que en la serie LLSTO1, durante el refinamiento estructural la contribución del Litio no fue tomada en cuenta debido a su bajo poder difractante.

	0.04(0)	0.08(0)	0.12(T)	0.16(T)		
<i>a</i>	3.8659(1)	3.8703(1)	3.8798(1)	3.8837(2)		
<i>b</i>	3.8770(1)	3.8880(1)	3.8798(1)	3.8837(2)		
<i>c</i>	7.7932(2)	7.7860(2)	7.7803(3)	7.7693(8)		
La1	0.870(3)	0.804(3)	0.741(2)	0.652(3)		
La2	0.384(4)	0.356(4)	0.353(2)	0.362(3)		
Sr1	0.065(3)	0.056(3)	0.154(2)	0.189(3)		
Sr2	0.015(4)	0.024(5)	0.086(2)	0.131(3)		
Ti z	0.2599(1)	0.2592(1)	0.2582(1)	0.2549(1)		
03 z	0.2486(3)	0.2492(2)	0.2411(2)	0.2475(1)		
04 z	0.2261(3)	0.2324(3)				

	0.21 (T)	0.21(C)	0.25(T)	0.25(C)	0.29(T)	0.29 (C)
<i>a</i>	3.8846(1)	3.8853(1)	3.8856(1)	3.8864(1)	3.8876(1)	3.8885(1)
<i>b</i>	3.8846(1)	3.8853(1)	3.8856(1)	3.8864(1)	3.8876(1)	3.8885(1)
<i>c</i>	7.7738(1)	3.8853(1)	7.7762(1)	3.8864(1)	7.7799(1)	3.8885(1)
La1	0.542(2)		0.440(2)		0.401(2)	
La2	0.371(2)		0.393(2)		0.352(2)	
Sr1	0.208(4)		0.268(4)		0.283(3)	
Sr2	0.212(4)		0.232(4)		0.297(3)	
Ti z	0.2507(1)		0.2504(1)		0.2504(1)	
03 z	0.2530(1)		0.2504(1)		0.2505(1)	

Tabla 3-4. Parámetros estructurales deducidos en el refinamiento de los difractogramas de Rayos X con el modelo Rietveld en LLSTO2

El estudio estructural realizado con la técnica Rietveld mostró que para bajos contenidos en Estroncio, los iones Lantano presentan una clara preferencia por los sitios La1 (0, 0, 0), la cual disminuye a medida que el contenido en Estroncio aumenta. La cantidad de Lantano en sitios La2 (0, 0, ½) permanece sin embargo prácticamente constante a lo largo de la serie. La ocupación de los dos sitios estructurales por Estroncio aumenta con el contenido en Litio, sin embargo, esta no muestra preferencia alguna por ninguno de los dos sitios estructurales (Figura 3-11a). En muestras ordenadas ( $0 < x < 0.16$ ), las vacantes y los iones Lantano están asimétricamente distribuidos en planos alternos a lo largo del eje *c*. Este hecho hace que las distancias Ti-O se acorten y alarguen a lo largo del eje *c*, produciendo la distorsión de los octaedros descrita en la Figura 3-11b. Este comportamiento ya fue reportado en las muestras ordenadas de la serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  [16, 28]. Para las muestras  $x > 0.16$  las vacantes comienzan a desordenarse, los poliedros se vuelven regulares y todas las distancias Ti-O se aproximan



a 1.95 Å. En composiciones intermedias, las distorsiones octaédricas asociadas con el ordenamiento de las vacantes son progresivamente eliminadas.

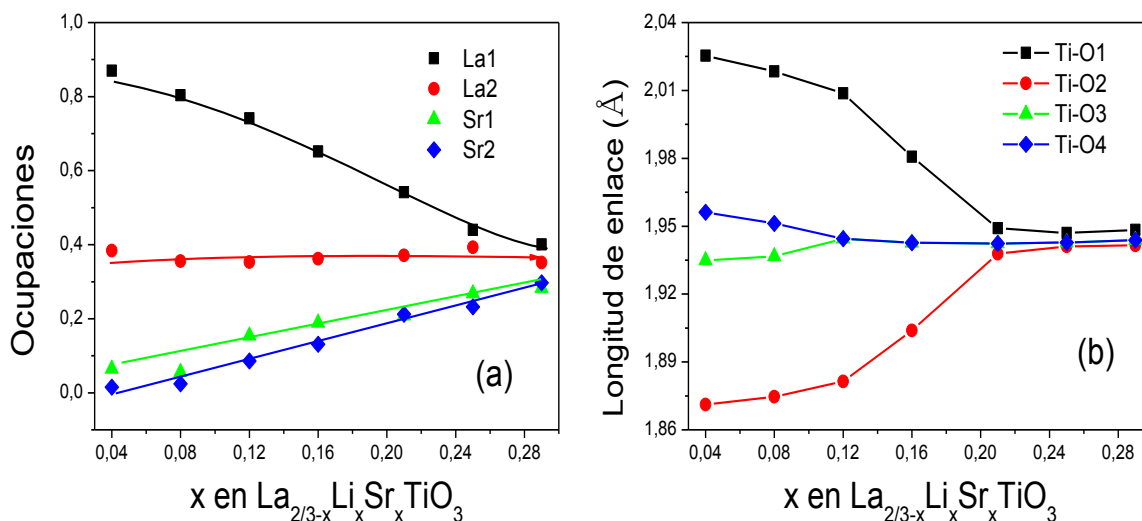


Figura 3-11. (a) Ocupación de los dos sitios A con La y Sr en Perovskitas LLSTO2. (b) Evolución de las distancias de enlace con el contenido en Sr (o Litio).

Una comparación de los resultados obtenidos en las series LLSTO2 y LLTO, muestra que la estructura de los dos sistemas es similar, presentando tendencias parecidas a medida que el contenido en Litio aumenta [7].

## 2.2 Materiales con estructura tipo NASICON

Los compuestos estudiados en esta memoria derivan del compuesto  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  y presentan rasgos estructurales semejantes. Con el fin de aumentar el contenido en Litio, se han estudiado muestras de composición  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ , donde el catión tetravalente  $\text{Ti}^{4+}$  es sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Li}^+$ .

Átomo	Posición	Coordenadas Atómicas
Li1	6b	0, 0, 0
Li3	36f	x, y, z
Ti,Al	12c	0, 0, z
P	18e	x, 0, $\frac{1}{4}$
O1	36f	x, y, z
O2	36f	x, y, z

Tabla 3-5. Modelo Romboédrico  $R\bar{3}c$  usado en los refinamientos estructurales del sistema LTAPO. En estos modelos, el Litio no fue considerado

Los difractogramas de Rayos X del sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ , correspondientes a muestras con  $x = 0.2, 0.4$ , fueron registrados a temperatura ambiente (Figura 3-12). Los dos difractogramas fueron indexados con una celda-unidad romboédrica (setting

hexagonal del G.E.  $R\bar{3}c$ ). Las muestras obtenidas no son monofásicas presentando en las dos muestras analizadas, pequeñas cantidades de impurezas  $\text{AlPO}_4$ , marcadas con asteriscos en los difractogramas de Rayos X.

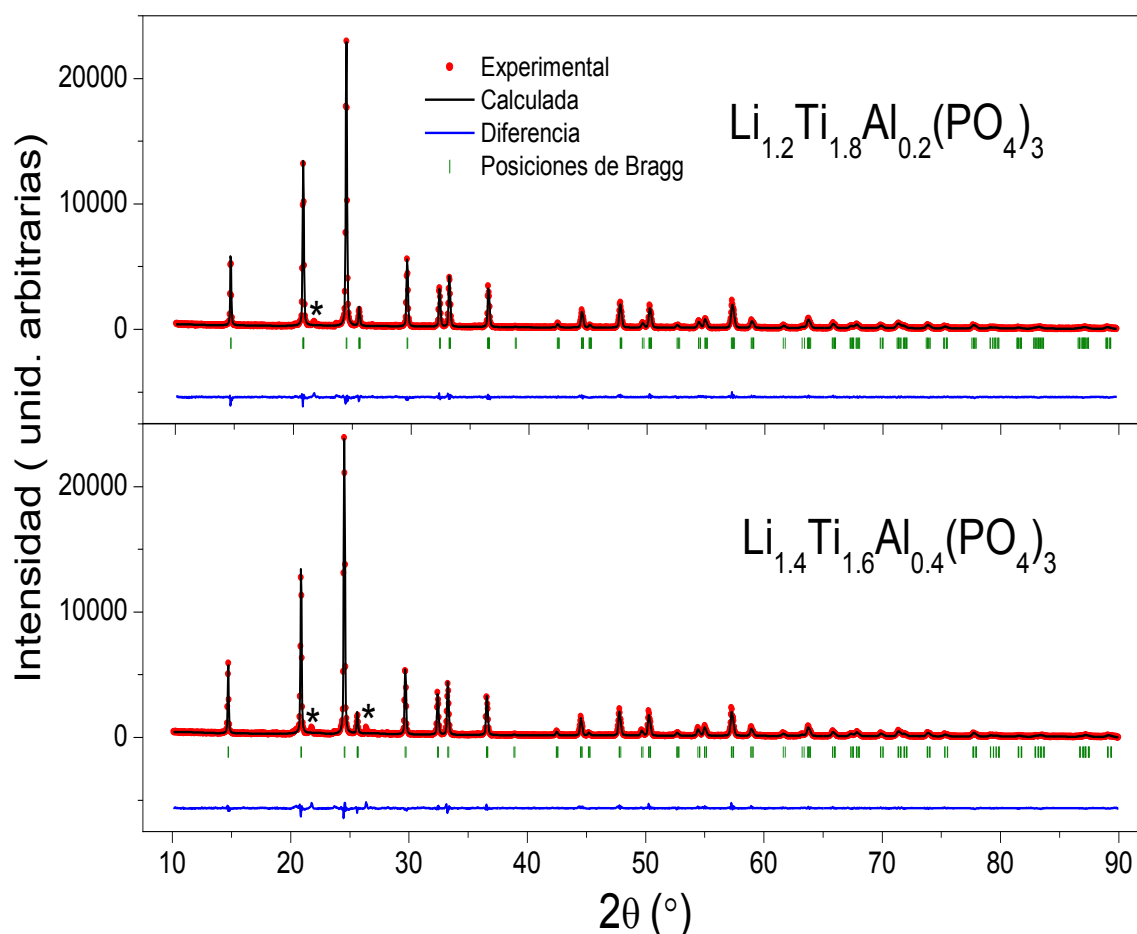


Figura 3-12. Difractogramas de Rayos X de las muestras  $x = 0.2$  y  $0.4$  de la serie  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ , ajustados con el Método Rietveld

El ajuste con la técnica Rietveld de los difractogramas de Rayos X fue llevada a cabo con el programa FullProf, considerando para ello el modelo  $R\bar{3}c$  (Tabla 3-5). Al igual que en las muestras con estructura tipo Perovskita, el Litio no fue considerado debido a su bajo poder difractante. Los parámetros estructurales obtenidos son dados en la Tabla 3-6.

	LTAPO-02	LTAPO-04
$a$ (Å)	8.5092	8.5031
$b$ (Å)	8.5092	8.5031
$c$ (Å)	20.8792	20.8444
OcTi	1.81867	1.69225
OcAl	0.18132	0.30776
$\text{Ti} - \text{O}$ (Å)	1.93	1.92
$\text{P} - \text{O}$ (Å)	1.53	1.52

Tabla 3-6. Parámetros estructurales deducidos en los ajustes Rietveld

Cuando el  $\text{Ti}^{4+}$  (0.680 Å) es sustituido parcialmente por un catión más pequeño como el  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å) se observa la reducción de los parámetros de la celda romboédrica [29, 30]. Mediante análisis Rietveld de los datos experimentales fueron determinados los parámetros de malla  $a$  y  $c$ , los cuales disminuyen de 8.5092 Å a 8.5031 Å y de 20.8793 Å a 20.8444 Å cuando aumenta el contenido en Aluminio de la muestra. Las distancias Ti-O y P-O decrecen levemente con el incremento del contenido en Litio.

La ocupación de los octaedros con Aluminio, deducida en los refinamientos estructurales, resultó ser 0.18 para la muestra  $x = 0.2$  y 0.31 para  $x = 0.4$ . Estos resultados permiten explicar los resultados obtenidos a partir de los espectros RMN de Aluminio.

La utilización de la Difracción de Neutrones en el compuesto  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mostró que los iones Litio ocupan preferencialmente los sitios  $M_1$  de la fase Romboédrica. El estudio de las muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  mostro sin embargo un menor contenido de Litio en las posiciones  $M_1$ , mostrando que el aumento de la cantidad de Litio incrementa las repulsiones electrostáticas entre iones Litio, favoreciendo la ocupación de los sitios estructurales  $M_3$  (Figura 3-4). La presencia de vacantes en los sitios  $M_1$  favorece la movilidad de los iones Litio en los canales de conducción.

### 3. Estudio RMN de Materiales con estructura tipo NASICON

#### 3.1 $^{31}\text{P}$ RMN-MAS

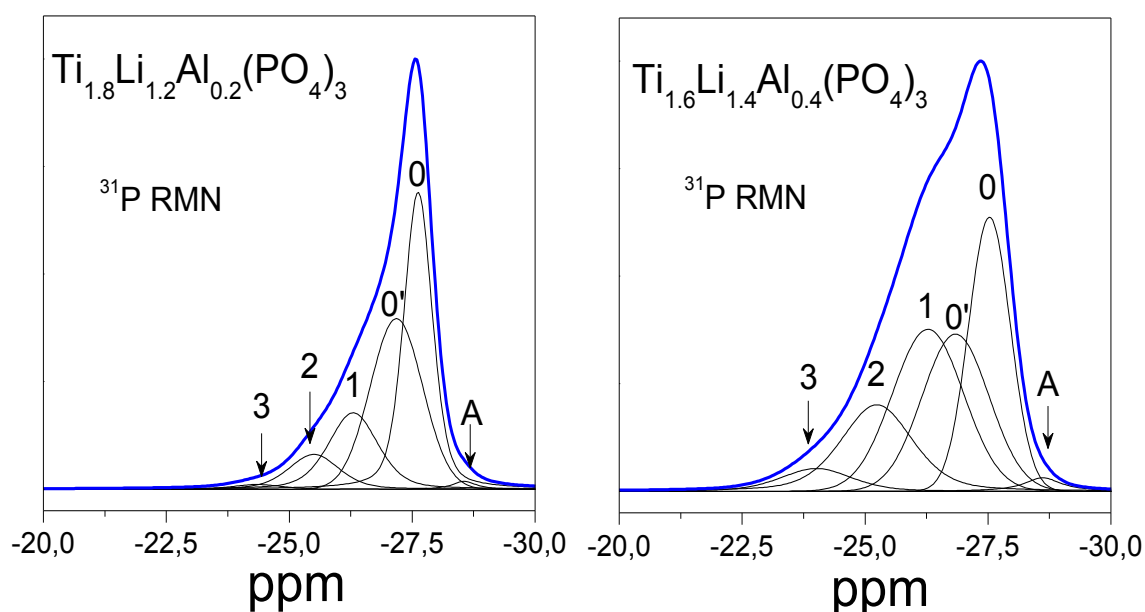


Figura 3-13. Zona central de los espectros  $^{31}\text{P}$  RMN de muestras del sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con  $x = 0.2$  y  $0.4$ , registrados a temperatura ambiente con la técnica MAS. Los entornos indican el número de Aluminios que rodean el Fosforo en entornos  $\text{P}(\text{OTi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ .

El análisis de los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN de las muestras estudiadas se presenta en la Figura 3-13. En todos los casos los espectros cubren la zona comprendida entre  $-22.5 \text{ ppm}$  y  $-28 \text{ ppm}$ . La anchura del espectro aumenta, desplazándose el centro de gravedad del espectro hacia posiciones menos negativas cuando aumenta el contenido de Aluminio de la muestra. Estas observaciones indican la presencia de varias componentes no resueltas en los espectros de Fosforo.

La deconvolución de los espectros RMN de Fosforo permitió identificar diferentes componentes  $\text{P}(\text{OTi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ , cuyas intensidades aumentan a medida que lo hace el contenido de Aluminio de la muestra. En la muestra  $x = 0$  el único entorno posible es  $\text{P}(\text{OTi})_4$ , sin embargo a medida que aumenta  $x$  la intensidad de las componentes  $\text{P}(\text{OTi})_{4-n}(\text{OAl})_n$  crece, primero la banda  $\text{P}(\text{OTi})_3(\text{OAl})$  (Componente 1) y después las bandas  $\text{P}(\text{OTi})_2(\text{OAl})_2$  y  $\text{P}(\text{OTi})_1(\text{OAl})_3$  (Componentes 2 y 3 de la Figura 3-13).

	$\text{P}(\text{Ti}_4\text{Al}_0)$	$\text{P}(\text{Ti}_3\text{Al}_1)$	$\text{P}(\text{Ti}_2\text{Al}_2)$	$\text{P}(\text{Ti}_1\text{Al}_3)$	Polimorfo $\text{AlPO}_4$ (A)
$\text{Ti}_{1.8}\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	-27.62	-26.30	-25.50	-24.35	-28.56
$\text{Ti}_{1.6}\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	-27.53	-26.28	-25.24	-24.01	-28.62

Tabla 3-7. Desplazamientos Químicos  $\delta_{iso}$  (ppm) deducidos a partir de los espectros de  $^{31}\text{P}$  RMN-MAS de las muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con  $x = 0.2$  y  $0.4$

Una asignación de los distintos entornos detectados es dada en la Tabla 3-7. En los espectros también se detecta una componente de menor intensidad a  $-29 \text{ ppm}$  (Componente A de la Figura 3-13) que fue asignada a  $\text{AlPO}_4$  [31]. La intensidad de esta línea aumenta con el contenido de Aluminio de la muestra.

	$I_0$	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$x$ , NMR
$\text{Ti}_{1.8}\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	1	0.236	0.110	0.014	0.18
$\text{Ti}_{1.6}\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	1	0.348	0.337	0.089	0.38

Tabla 3-8. Intensidades de los picos en espectros de  $^{31}\text{P}$  RMN-MAS

A partir de las intensidades (Tabla 3-8) correspondientes a las bandas observadas en el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN, se puede determinar la composición química de las muestras estudiadas. Para ello fue utilizada la expresión:

$$\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Ti}^{4+}} = \frac{4I_4 + 3I_3 + 2I_2 + I_1}{I_3 + 2I_2 + 3I_1 + 4I_0} = \frac{x}{2-x} \quad (3.2)$$

donde las intensidades  $I_n$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ , corresponden a las componentes detectadas con número creciente de Aluminio en el entorno del Fosforo. Las composiciones deducidas son cercanas a las composiciones nominales de las muestras; indicando que la mayor parte del Aluminio se encuentra dentro de la fase NASICON.

### 3.2 $^{27}\text{Al}$ RMN-MAS

En la Figura 3-14 se dan las zonas centrales de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS de las muestras estudiadas. En estos espectros, se detecta una señal intensa en posiciones cercanas a  $-15 \text{ ppm}$ , que es asociada a átomos de Aluminio en coordinación octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ) y una segunda banda con menor intensidad situada en torno a  $40 \text{ ppm}$  que corresponde a los átomos de Aluminio en coordinación tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ). En las dos muestras estudiadas, fueron usadas dos componentes para reproducir la asimetría de las bandas tetra y octaédrica. Al aumentar el contenido de Aluminio una nueva componente se detecta en  $30 \text{ ppm}$ , indicando la formación de la fase  $\text{AlPO}_4$ .

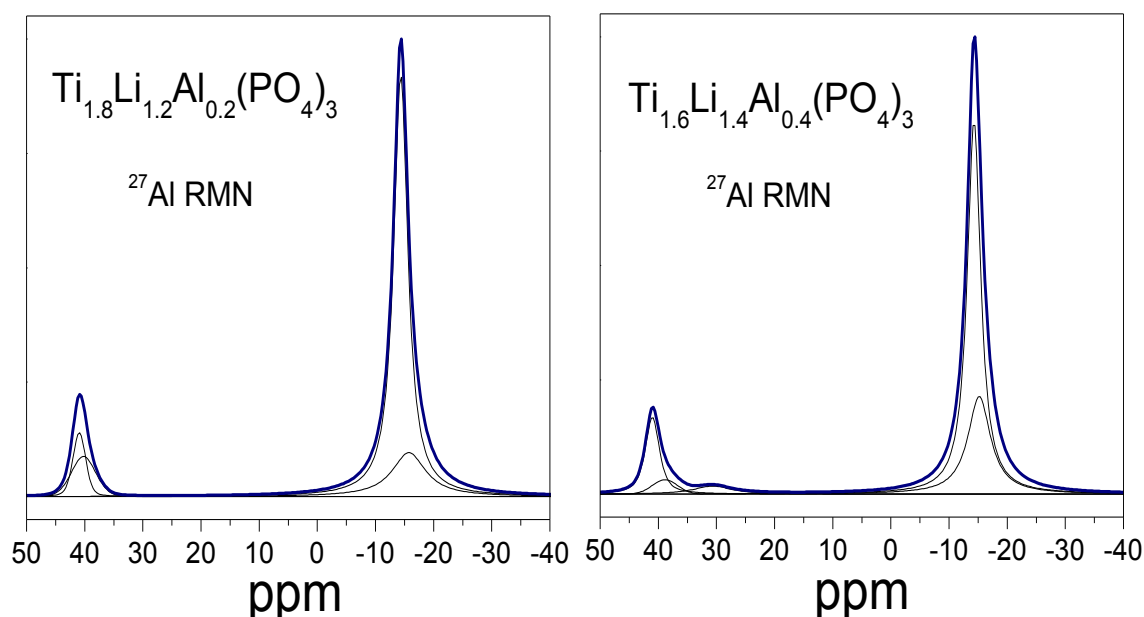


Figura 3-14. Zonas centrales de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN de muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con  $x = 0.2$  y  $0.4$  registrados a temperatura ambiente con la técnica MAS. Las componentes usadas en la deconvolución son discutidas en el manuscrito

Con la incorporación de Aluminio, aumenta la intensidad de las dos señales, siendo más pronunciado el aumento de los entornos octaédricos. A partir de estos espectros fue posible determinar el contenido relativo de Aluminio tetraédrico y octaédrico; a partir de estos valores es posible estimar el contenido en Aluminio de los compuestos con estructura tipo NASICON (Tabla 3-9). Los valores deducidos concuerdan bastante bien con los determinados a partir de los espectros de Fósforo.

	% $\text{AlO}_6$	% $\text{AlO}_4$	$\text{Al}_x$	% Otras Fases
$\text{Ti}_{1.8}\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	84.98	15.02	0.17	---
$\text{Ti}_{1.6}\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	82.36	14.20	0.33	3.44

Tabla 3-9. Porcentaje de Aluminio en entornos tetraédricos y octaédricos deducidos a partir de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS de muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ . En la tabla se da la cantidad de Aluminio molar incorporada en compuestos con estructura tipo NASICON

#### 4. Estudio de la señal RMN de Litio

En este apartado nos centraremos en el estudio de las interacciones mantenidas por los iones Litio con su entorno estructural. El análisis de estas interacciones permitirá identificar los sitios estructurales ocupados por los iones Litio. En una primera etapa, fueron analizadas las interacciones cuadrupolares de los iones Litio con los átomos de Oxígeno que lo rodean (Distancias inferiores a  $2.3 \text{ \AA}$ ). En una etapa posterior fueron analizadas las interacciones dipolares Li-Li o Li-P (Distancias inferiores a  $5 \text{ \AA}$ ) en las dos series analizadas.

De un modo general las interacciones de desplazamiento químico, cuadrupolares y dipolares, varían con la orientación de los cristallitos respecto al campo magnético aplicado  $B_0$ . Este hecho hace que los espectros de las muestras de polvo tengan baja resolución, al estar representadas en los espectros todas las orientaciones posibles de los cristallitos. En los espectros *RMN-MAS*, en los que las interacciones mencionadas han sido parcialmente canceladas, la resolución experimental mejora, permitiendo así determinar los desplazamientos químicos de Litio.

##### 4.1 Compuestos tipo Perovskita

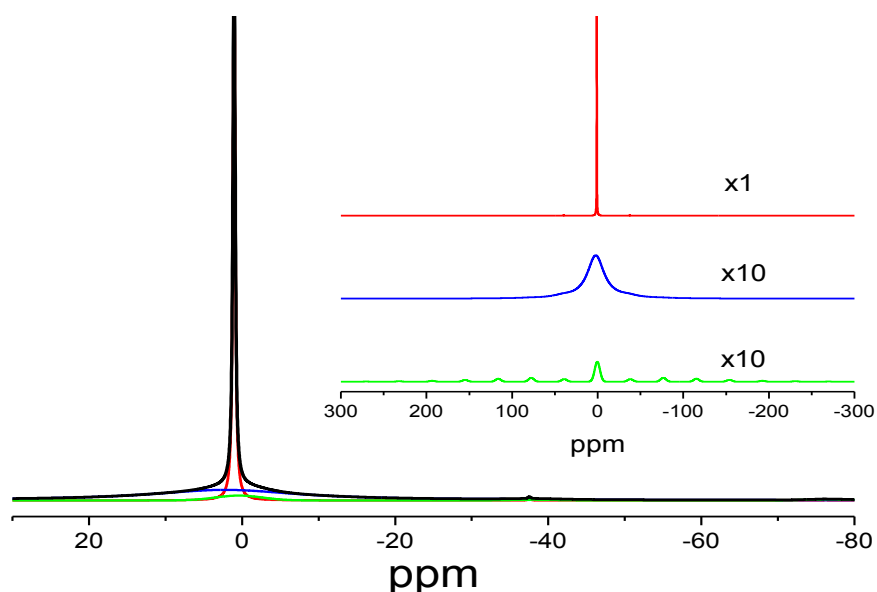


Figura 3-15. Deconvolución del espectro  $^7\text{Li}$  *RMN-MAS* de la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  tomado a Temperatura Ambiente. En el inset de la figura se muestran con distinta amplificación las tres componentes detectadas

Por lo general, el ajuste de los espectros de *RMN* de Litio requiere la consideración de varias señales. En el caso de la muestra LLTO-05, en la Figura 3-15, la deconvolución del espectro requiere la presencia de tres componentes, las cuales están visualizadas en el inset de la figura. Las posiciones de estas componentes son  $1.05 \text{ ppm}$  (Componente Roja),  $2.25 \text{ ppm}$  (Componente Azul) y  $0.44 \text{ ppm}$  (Componente Verde). Dada la

intensidad relativa de las componentes, la visualización de las señales menos intensas requiere la amplificación del espectro con un factor 10.

La señal situada en 1.05 ppm ha sido asignada a iones Litio localizados en el interior de la Perovskita que presentan una elevada movilidad. En el caso de las señales menos intensas, la señal localizada a 2.25 ppm ha sido asignada a especies de Litio situadas en la superficie de las partículas procedente del intercambio de Litio por Protones en la Perovskita [32]. La señal situada en 0.44 ppm, con  $C_Q = 42 \text{ KHz}$ , ha sido asignada a la impureza de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

El estudio de las bandas de rotación ha permitido analizar las interacciones cuadrupolares en los sitios estructurales (Figura 3-16a). Como ha sido mencionado en el apartado 1.1, los iones Litio ocupan preferencialmente el centro de las ventanas plano cuadradas que conectan cavidades contiguas de la Perovskita. En este caso, las interacciones cuadrupolares entre iones Litio y átomos de Oxígeno, deberían producir la detección de las transiciones  $1/2$ ,  $3/2$  y  $-1/2$ ,  $-3/2$ . La detección de las transiciones laterales es posible en  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  pero difícil en la Perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Este hecho fue explicado asumiendo la existencia de procesos de intercambio entre átomos de Litio situados en sitios estructurales equivalentes.

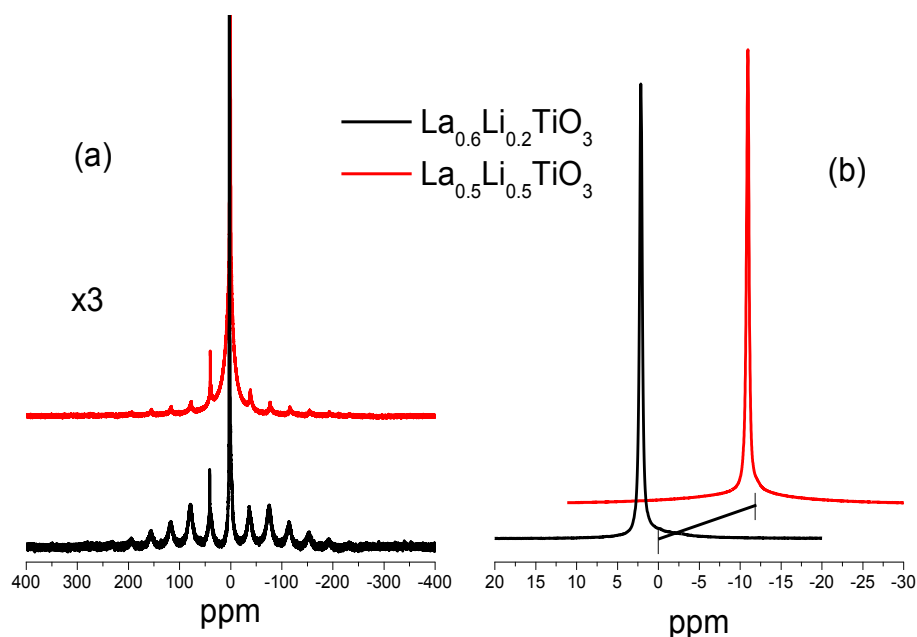


Figura 3-16. (a) Espectros de absorción de  $^7\text{Li}$  RMN de muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  registrados a temperatura ambiente con la técnica MAS. (b) Ampliación de la línea central

En el caso de la muestra LLTO-05 los iones Litio ocupan una sola posición estructural, sin embargo en el caso de la muestra LLTO-06 los iones ocupan dos sitios cristalográficos diferentes. El análisis de los espectros RMN de  $^7\text{Li}$  de LLTO-06 muestran las transiciones  $1/2$ ,  $3/2$  y  $-1/2$ ,  $-3/2$  moduladas por bandas de rotación. El análisis cuantitativo de los espectros de Litio muestra la presencia de tres componentes en la muestra LLTO-06; dos de ellas con intensidades próximas a las deducidas en los análisis estructurales realizados con Difracción de Neutrones. Entre estas dos, la señal más intensa (75%) corresponde a iones Litio situados en el plano rico en vacantes, los cuales presentan una elevada

movilidad  $C_Q = 2 \text{ KHz}$ . La señal menos intensa (25%) corresponde a iones Litio situados en el plano rico en Lantano, que presentan una movilidad mucho menor  $C_Q = 33 \text{ KHz}$ . Al igual que en LLTO-05 la tercera componente con la más baja intensidad se pueden asociar a impurezas  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . La ausencia de transiciones laterales en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  indica que todos los iones Litio tienen elevada movilidad en esta Perovskita.

Estudios realizados por León *et al.* a bajas temperaturas, mostró que la línea central registrada a  $\sim 160\text{K}$  está formada por una componente gaussiana, cuya anchura está dada por interacciones Litio-Litio. El estudio de la anchura del espectro registrado a bajas temperaturas permitió evaluar la distancia media Li-Li ( $3.7 \text{ \AA}$ ), la cual está cercana a la deducida con Difracción de Neutrones  $3.87 \text{ \AA}$  [33].

#### 4.1.a Perovskitas $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1)

Los espectros *RMN-MAS* de  $^7\text{Li}$  de la serie  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  son dados en la Figura 3-17; en ellos pudo detectarse la presencia de varias componentes, con sus correspondientes bandas laterales de rotación. La incorporación de Estroncio en Perovskitas LLTO favorece la detección de las interacciones cuadrupolares, que no pudieron ser detectadas en la muestra LLTO-05. Este hecho indica que la movilidad de los iones Litio es menor en esta serie de Perovskitas.

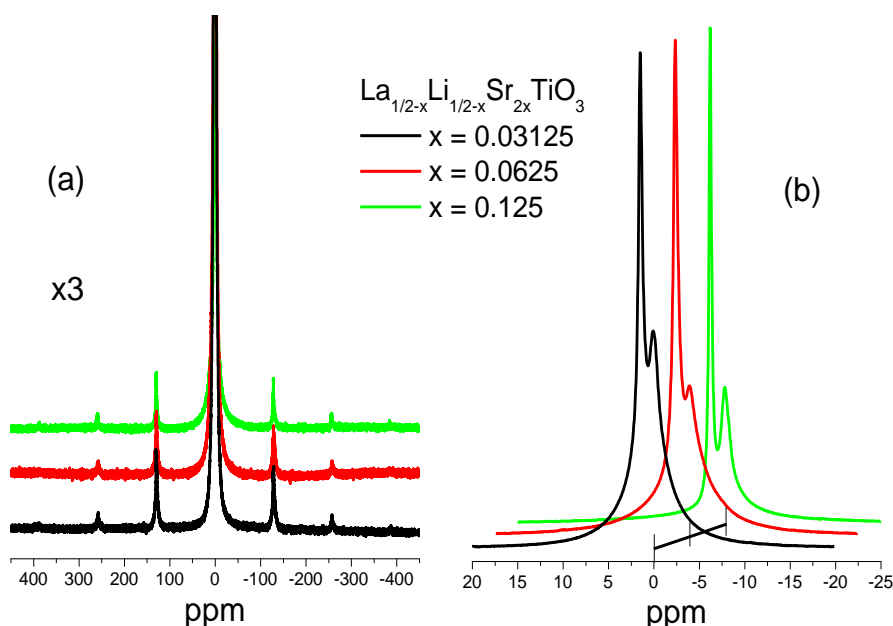


Figura 3-17. (a) Espectros de  $^7\text{Li}$  *RMN* de muestras  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ , registrados a temperatura ambiente con la técnica *MAS*. (b) Ampliación de la línea central

La región central está formada por tres señales diferentes asociadas a una banda ancha intensa y dos componentes finas en posiciones cercanas a  $1.5 \text{ ppm}$  y  $0 \text{ ppm}$  asociadas a especies de Litio en Perovskita y a la fase secundaria, identificada con *SEM/EDS*, libre de Lantano (Figura 3-17b). La banda ancha fue asignada de nuevo al



intercambio de los iones Litio por Protones de las moléculas de agua en la superficie de las partículas.

La constante  $C_Q$  toma valores de  $3\text{KHz}$  y  $7\text{KHz}$  para las líneas estrechas y  $22\text{KHz}$  para la componente ancha. El contenido de la fase secundaria disminuye cuando aumenta el contenido en Estroncio (Figura 3-17b).

#### 4.1.b Perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2)

Las muestras de esta serie muestran fuertes diferencias respecto a las muestras LLTO de contenido en Lantano equivalente. El análisis de los espectros de  $^7\text{Li}$  RMN, mostró la presencia de una cierta movilidad de Litio que cancela las interacciones cuadrupolares detectadas en la muestra  $x = 0.042$ .

En la muestra con menor contenido en Litio, las dos señales detectadas han sido adscritas a especies de Litio ocupando planos estructurales diferentes de la Perovskita. La señal que muestra mayor movilidad fue asignada a iones Litio localizados en el plano  $z/c = 0.5$  y aquella que presenta menor movilidad a iones situados en el plano  $z/c = 0$ . La intensidad relativa de las dos componentes (30% y 70%) varía con la cantidad de vacantes en los dos planos de la Perovskita. El análisis cuantitativo de los espectros de Litio ha permitido concluir que la ocupación de los sitios  $z/c = 0$  está favorecida en muestras con bajo contenido en Litio. La existencia de procesos de intercambio entre las dos especies en muestras con mayores contenidos de Litio, produce una disminución de las bandas laterales de rotación, haciendo difícil el análisis cuantitativo.

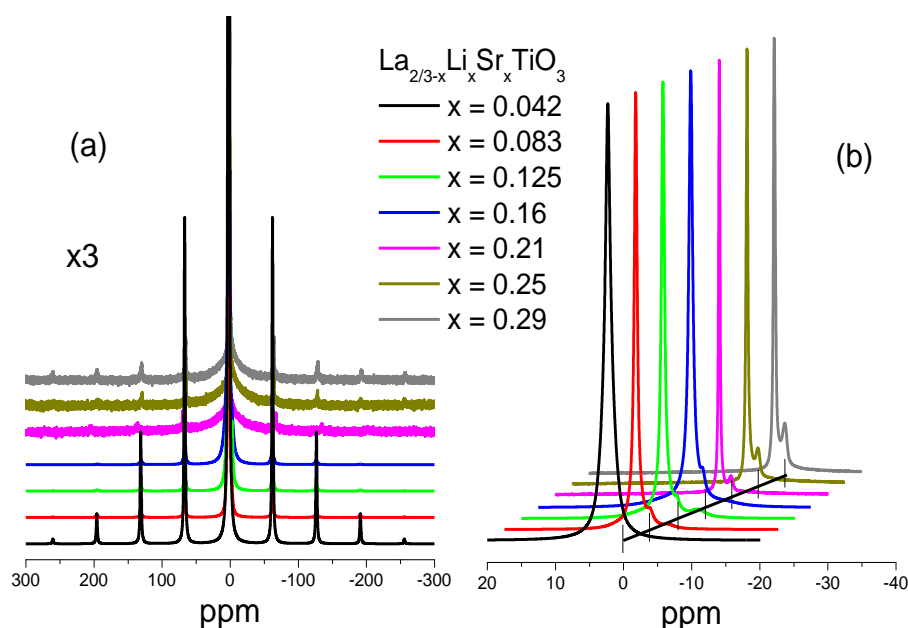


Figura 3-18. (a) Espectros de absorción de  $^7\text{Li}$  RMN para muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , registrados a temperatura ambiente con la técnica MAS. (b) Ampliación de la línea central

Los espectros de muestras con mayor contenido en Litio fueron reproducidos con tres componentes centradas en 1 ppm, asignada a Litio en la Perovskita, 0.15 ppm, asignada a la impureza libre de Lantano y 2.18 ppm, debida al intercambio de Litio por Protón en superficie. A medida que aumenta el Estroncio la intensidad de la línea de superficie también aumenta. El análisis de los espectros de Litio ha permitido deducir las constantes cuadrupolares de las distintas componentes. Las constantes cuadrupolares  $C_Q$  de las dos primeras bandas están comprendidas entre 7.5 KHz y 30 KHz.

Al aumentar la concentración de Estroncio, el valor de  $C_Q$  disminuye para dos de las componentes, mientras la tercera aumenta progresivamente hasta alcanzar valores cercanos a 65 KHz en la muestra  $x = 0.29$ . De modo general, las interacciones cuadrupolares disminuyen con el contenido en Litio de la muestra, detectándose dos componentes de anchura diferente en la muestra mencionada (Figura 3-18b).

## 4.2 Materiales tipo NASICON

El estudio de la señal de  $^7\text{Li}$  permitió analizar las interacciones cuadrupolares en los sitios ocupados por los iones Litio. A partir de esta información se dedujo la localización de los iones Litio en la estructura de estos compuestos.

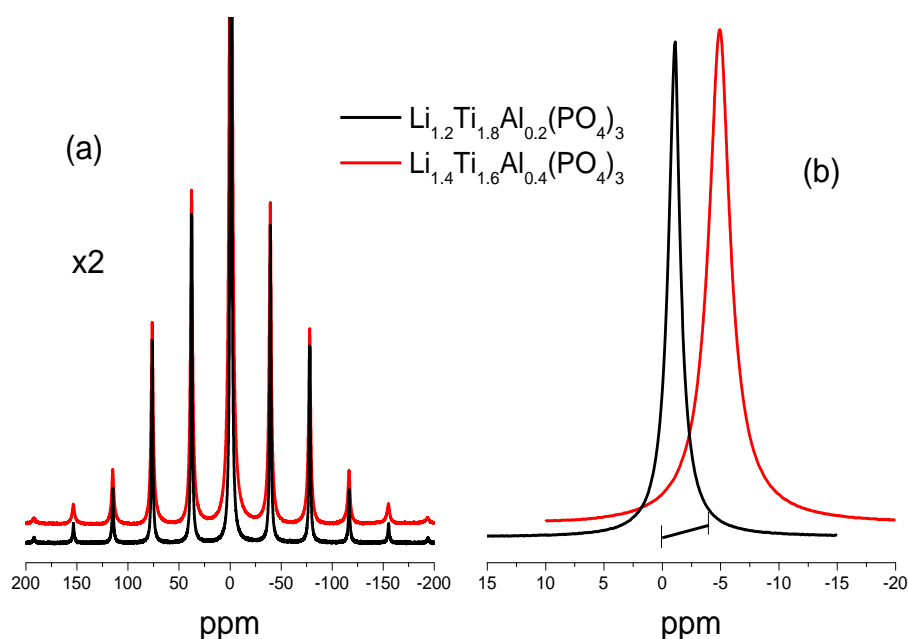


Figura 3-19. (a) Espectros  $^7\text{Li}$  RMN de muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 0.2$  y  $0.4$ , registrados a temperatura ambiente con la técnica MAS. (b) Ampliación de la línea central

En las muestras con estructura tipo NASICON, el espectro está formado por una transición central (Transición  $1/2, -1/2$ ) y dos transiciones laterales, adscritas a las transiciones  $(3/2, 1/2)$ ;  $(1/2, -1/2)$  y  $(-1/2, -3/2)$ . La separación entre las transiciones laterales depende de las interacciones cuadrupolares a las que está sometido el núcleo. En espectros MAS-RMN, las tres transiciones son moduladas por bandas laterales igualmente espaciadas, producidas por la rotación de la muestra. La separación

entre componentes está dada por la velocidad de giro expresada en c/s (Figura 3-19a). Una ampliación de la línea central es dada en la Figura 3-19b.

El ajuste del espectro *RMN* de Litio requiere la presencia de dos especies diferentes: una con constante  $C_Q \sim 0$ , asociada a iones Litio con elevada movilidad y otra componente con valores de  $C_Q \sim 24\text{KHz}$  y parámetro de asimetría  $\eta = 0$ , correspondientes a especies menos móviles situadas en sitios de simetría axial.

La intensidad de las dos componentes debería variar con la ocupación de los sitios  $M_1$  y  $M_3$ . La localización de los iones Litio en sitios  $M_1$  (simétricos) hace que la interacción cuadrupolar sea pequeña, dando lugar a un espectro con una banda central y bandas laterales que cubren una región estrecha. La ubicación de los átomos en posiciones  $M_3$  (menos simétricos) debería generar interacciones cuadrupolares intensas; sin embargo, el aumento de la movilidad local en estos sitios reduce las interacciones cuadrupolares, disminuyendo el número de bandas de rotación detectadas [29].

El análisis de los espectros de Litio, muestra la existencia de dos señales asociadas a la ocupación de los sitios  $M_1$  y  $M_3$ . La intensidad de las bandas laterales disminuye cuando aumenta el contenido en Litio, indicando que la cantidad de especies móviles aumenta cuando el contenido en Litio aumenta por encima de un Litio por formula estructural. Por otro lado, el valor de la constante cuadrupolar  $C_Q$  aumenta a medida que lo hace la temperatura, confirmando así la existencia de movimientos de intercambio entre dos sitios diferentes [33].

## Referencias

- [1] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1091-1097
- [2] M.A. Laguna, M.L. Sanjuán, A. Várez, J. Sanz, *Physical Review B* 66 (2002) 054301
- [3] M. Sanjuán, M. Laguna, A.G. Belous, O. V'yunov, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5862-5866
- [4] M.A. París, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1694-1701
- [5] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres, J. Sanz, *Solid State Ionics* 134 (2000) 219-228
- [6] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M.A. París, J. Sanz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 992-998
- [7] A. Várez, Y. Inaguma, M.T. Fernandez, J.A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4637-4641
- [8] J. Sanz, J.A. Alonso, A. Várez, M.T. Fernandez, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 24 (2002) 1406-1408
- [9] J. Sanz, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, O. V'yunov, A.G. Belous, *MRS Proceedings* 756 (2002)
- [10] J.A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M.T. Fernandez, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 619-621
- [11] M.A. París, *Movilidad del Litio en Conductores Iónicos con Estructura Perovskita y NASICON – Tesis Doctoral* (1997) Universidad Autónoma de Madrid
- [12] A. Rivera, *Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional – Tesis Doctoral* (2003) Universidad Complutense de Madrid
- [13] J. Sanz, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 49 (2010) 27-34
- [14] K. Arbi, M.A. París, J. Sanz, *Dalton Transactions* 40 (2011) 10195-10202
- [15] K. Mizumoto, S. Hayashi, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 105 (1997) 713-715
- [16] I. Kim, T. Nakamura, Y. Inaguma, M. Itoh, *Journal of Solid State Chemistry* 113 (1994) 281-288
- [17] M. Castellanos, A.R. West, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I* 76 (1980) 2159-2169
- [18] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Doi, *Physical Review B* 53 (1996) 8442-8448
- [19] P. Ifeacho, H. Wiggers, P. Roth, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2577-2584
- [20] A. Tricoli, M. Righettoni, S.E. Pratsinis, *Nanotechnology* 20 (2009) 315502
- [21] F.R. Sensato, R. Custodio, E. Longo, A. Beltran, J. Andres, *Catalysis Today* 85 (2003) 145-152
- [22] A. Várez, F. García, E. Morán, M.A. Alario, *Journal of Solid State Chemistry* 118 (1995) 78-83
- [23] S. García, M.A. Alario, H. Ehrenberg, J. Rodriguez, U. Amador, *Journal of American Chemical Society* 126 (2004) 3587-3596
- [24] J.L. Fourquet, H. Duroy, M.P. Crosnier, *Journal of Solid State Chemistry* 127 (1996) 283-294
- [25] A. Várez, M.T. Fernández, J.A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2404-2412
- [26] A. Morata, S. García, M.A. Alario, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 363-367
- [27] W. Bucheli, T. Durán, R. Jimenez, A. Várez, J. Sanz, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838
- [28] J. Sanz, A. Várez, J.A. Alonso, M.T. Fernandez, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1157-1164
- [29] P. Maldonado, *Preparación, cristalografía y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON – Tesis Doctoral* (2004) Universidad de Málaga
- [30] K. Arbi, J.M. Rojo, J. Sanz, *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 4215-4218
- [31] P. Maldonado, M.C. Martín, S. Bruque, J. Sanz, E. Losilla, *Solid State Ionics* 178 (2007) 43-52
- [32] A. Boulant, P. Maury, J. Emery, J. Buzare, O. Bohnke, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2209-2217

- [33] C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, M.A. París, J. Sanz, A. Várez, *Physical Review B: Condensed Matter* 54 (1996) 184-189
- [34] M. Paris, A. Martínez, J.M. Rojo, J. Sanz, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996) 5355-5366



## Capítulo IV: Caracterización Eléctrica – Criterio de la Derivada

En la caracterización de electrolitos sólidos, la Espectroscopia de Impedancias (*IS* siglas en Inglés para *Impedance Spectroscopy*) es la técnica más usada. Una de las principales ventajas de la técnica *IS* es la identificación de diferentes contribuciones (Conductividad intrínseca “Bulk”, Frontera de Grano “Grain Boundary”, respuesta Intercara Electrodo/Electrolito) a la conductividad. En muestras cerámicas; la resolución de estas contribuciones será posible cuando los tiempos de relajación asociados a los distintos procesos sean suficientemente diferentes.

En el presente capítulo se abordara la caracterización eléctrica de los materiales; dando primero una pequeña introducción sobre las medidas de conductividad. De un modo más concreto, se analizarán los distintos modelos de conductividad propuestos en la literatura. Posteriormente se identificarán los fenómenos de dispersión presentes en Perovskitas, usando el “Criterio de la Derivada” de la conductividad respecto a la frecuencia, el cual se plantea como una alternativa para identificar las diferentes contribuciones existentes en la conductividad y como un método eficiente en el tratamiento de datos experimentales. Finalmente, se aplicara este criterio al estudio de las propiedades eléctricas en conductores iónicos rápidos, en los cuales es necesario extender la ventana espectral al rango de los GHz.

### 1. Conductividad Iónica

La migración de portadores de carga es la base de la conductividad eléctrica. Atendiendo a la naturaleza de los portadores de carga, podremos diferenciar conductores electrónicos, iónicos y mixtos. En esta memoria estamos interesados en los conductores iónicos y más particularmente en los conductores de ion Litio. En materiales de estado sólido, la conductividad “ $\sigma$ ” iónica es dada en  $S/cm$ , donde  $S$  (*Siemens*) =  $1/\Omega$  [1].

La conductividad eléctrica-dc (corriente continua) de un material puede ser expresada como [2]:

$$\sigma = \sum_i q_i \eta_i(T) \mu_i(T) \quad (4.1)$$

donde  $\eta_i$ ,  $q_i$  y  $\mu_i$  son la concentración, la carga y la movilidad de los portadores de carga. Cuando el portador es monovalente  $q_i$  es la carga del electrón. Como puede deducirse de la ecuación (4.1) la conductividad es una propiedad que depende de la temperatura, de

tal manera que un material puede ser aislante o mal conductor a temperatura ambiente y sin embargo exhibir una conductividad moderada a altas temperaturas.

La expresión (4.1) es demasiado general, necesitando precisar más las características de los portadores y los caminos de conducción que van a seguir dentro del sólido. A nivel microscópico, los iones no se mueven uniformemente en la dirección del campo aplicado, sino que realizan saltos de forma aleatoria entre posiciones equivalentes de la red cristalina. La movilidad  $\mu_i(T)$  en cada conductor iónico viene dada por la relación:

$$\mu = C \frac{ze}{k_B T} a^2 v_0 \exp\left(-E_a/k_B T\right) \quad (4.2)$$

donde,  $v_0$  es la frecuencia de oscilación efectiva, también llamada frecuencia de intento, con la cual los iones intentan saltar por encima de la barrera de potencial  $E_a$ ;  $a$  es la distancia de salto y  $C$  incluye un factor entrópico que depende de la estructura cristalina [3]. A cada temperatura, la frecuencia de salto es definida por

$$v_p = v_0 \exp\left(-E_a/k_B T\right) \quad (4.3)$$

La movilidad está estrechamente relacionada con la difusión de los portadores de carga en el sólido.

### 1.1 Difusión de Portadores

El transporte de átomos en el interior del material se produce entre sitios cristalinos equivalentes, de modo que el tiempo de tránsito entre dos sitios es menor que el tiempo de residencia en cada sitio. De modo general, se puede considerar la difusión como una sucesión de saltos entre posiciones estructurales vecinas [4]. La dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión es dada por la relación:

$$D = D_0 \exp\left(-E_a/K_B T\right) \quad (4.4)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación y  $D_0$  es el factor pre-exponencial. Desde el punto de vista microscópico, la trayectoria de una partícula está compuesta de una secuencia de saltos elementales de longitud de salto  $a$ . En redes de conducción de dimensionalidad  $d$ , el coeficiente de difusión está definido por la relación:

$$D = a^2 v_p / 2d \quad (4.5)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Nernst-Einstein existe una relación directa entre la conductividad iónica  $\sigma_{dc}$  y el coeficiente de difusión de la forma:



$$D = \sigma_{dc} k_B T / N q^2 \quad (4.6)$$

donde  $N$  es la densidad de portadores y  $q$  es su carga [5]. Con el fin de explicar la difusión de los portadores en los conductores iónicos, varios investigadores han planteado modelos que tienen en cuenta la dispersión de la conductividad en función de la frecuencia.

## 1.2 Modelos de Difusión de Portadores

En la actualidad existen varios modelos para explicar la conductividad iónica en sólidos; no existiendo a día de hoy una teoría unificada capaz de explicar las características observadas en los distintos tipos de conductores.

Entre los distintos modelos propuestos para explicar la conducción iónica en sólidos, nos centraremos en el modelo propuesto por K.L. Ngai, denominado Modelo de Correlación o Acoplamiento *CM* “*Coupling Model*” [6, 7] y en el modelo propuesto por K. Funke, denominado *MIGRATION* (acrónimo utilizado para *Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONs*) [8, 9].

Ambos planteamientos tienen como característica esencial el frenado de los iones producido durante los procesos de relajación. Estos dos modelos podrían ser considerados como complementarios, al estar basado el modelo *CM* en principios físicos que no detallan la dinámica microscópica, y el modelo *MIGRATION* en una descripción microscópica del salto de los iones.

### 1.2.a Modelo COUPLING *CM* (K.L. Ngai)

Este modelo se planteó para explicar el movimiento de los iones en vidrios, siendo posteriormente generalizado para todos los conductores iónicos. El modelo *CM* contiene dos ecuaciones respuesta, una aplicada a tiempos muy cortos y elevadas frecuencias y otra para tiempos largos y bajas frecuencias. La principal suposición admitida en el modelo *CM* es la existencia de un tiempo microscópico  $t_c$  ( $10^{-9} - 10^{-12} s$ ) independiente de la temperatura por debajo del cual todas las interacciones entre iones no tienen influencia sobre la dinámica de estos. Para tiempos cortos, todos los iones vibran a la frecuencia  $\nu_\infty$  en los pozos de potencial. La función que describe los saltos correlacionados de los iones viene dada por la función:

$$C(t) = \exp[-(t/\tau_0)], \quad t < t_c \quad (4.7)$$

donde

$$\frac{1}{\tau_0} = \nu_\infty \exp(-E_m/K_B T) \quad (4.8)$$

es la probabilidad de los iones para realizar un salto por encima de la barrera de potencial  $E_m$ . Una vez realizado el salto, los iones empiezan a interaccionar unos con otros, generando un proceso de frenado en su movimiento como consecuencia de efectos

cooperativos. La función que describe el movimiento de los iones cambia de la forma exponencial dada por la relación (4.7) a una exponencial del tipo *KWW*:

$$C(t) = \exp[-(t/\tau_\sigma)^{1-n}], \quad t > t_c \quad (4.9)$$

donde  $n$  es un factor entre 0 y 1 que describe el grado de correlación en el movimiento de los iones. El acoplamiento entre iones es el concepto que ha dado nombre al modelo *CM*. El término  $n$  es un parámetro que describe la respuesta en frecuencia de los conductores; de igual forma esta respuesta puede ser descrita en el dominio temporal con el parámetro  $\beta$ . En el modelo *CM*, los dos parámetros cumplen la relación:

$$n + \beta = 1 \quad (4.10)$$

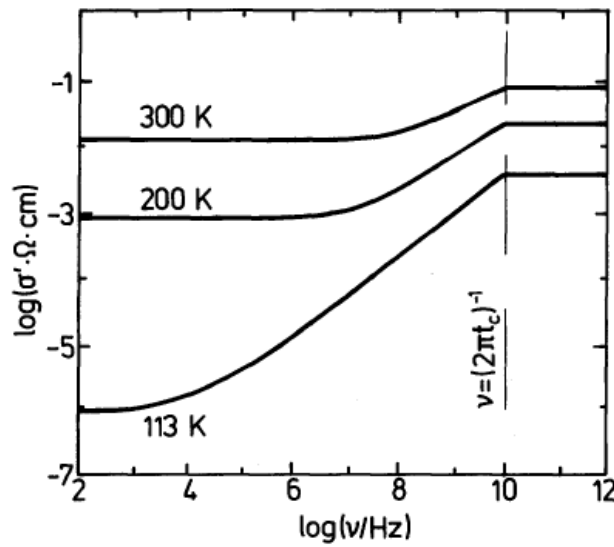


Figura 4-1. Dispersión de la conductividad en función de la frecuencia para el modelo *Coupling* de K.L. Ngai. Imagen tomada de la Referencia 12

La aproximación de Ngai no predice explícitamente la dependencia del parámetro  $n$  con la temperatura. Con el fin de asegurar la continuidad de la función de correlación en el punto  $t = t_c$ , los términos  $\tau_0$  y  $\tau_\sigma$  deben cumplir la relación:

$$\tau_\sigma = [t_c^{-n}\tau_0]^{1/(1-n)} \quad (4.11)$$

haciendo que  $\tau_\sigma$  posea una energía de activación diferente a la mostrada por  $\tau_0$

$$\frac{1}{\tau_0} = \nu_\infty \exp(-E_a/K_B T) \quad (4.12)$$

Las dos energías de activación están relacionadas a través de la expresión

$$E_m = (1 - n)E_a \quad (4.13)$$

en la que  $\beta = 1 - n$  es el grado de correlación en el movimiento de los iones. La relación (4.13) explica de forma cuantitativa las diferencias observadas en las energías de

activación determinadas con las técnicas de *RMN* e Impedancia Compleja, así como las desviaciones observadas en la variación de la conductividad con la temperatura. Del planteamiento *CM* se deducen dos tipos de energía de activación, la energía microscópica  $E_m$  asociada a la barrera de energía potencial que los iones deben superar y la energía de activación macroscópica de largo alcance,  $E_a$ , que tiene en cuenta el frenado producido por la interacción entre iones. Esta última interacción introduce una penalización energética adicional en el movimiento de los iones [7, 10, 11, 12].

### 1.2.b Modelo *MIGRATION* (K. Funke)

El planteamiento del modelo *MIGRATION* deriva del propuesto por K. Funke a mediados de los años ochenta, denominado Jump Relaxation Model [13]. La idea básica del modelo parte de considerar que la salida de los iones de su posición de equilibrio (salto a una posición vecina) produce un desequilibrio en las interacciones mantenidas por el ion con su entorno estructural. A partir de ese momento, dos procesos de relajación tienden a restaurar el equilibrio, uno tiende a devolver a los iones a su posición inicial y otro trata de obtener un nuevo mínimo de potencial, mediante la reorganización de las nubes electrónicas de los átomos vecinos. En este último caso el salto iniciado por el ion habrá tenido éxito [14].

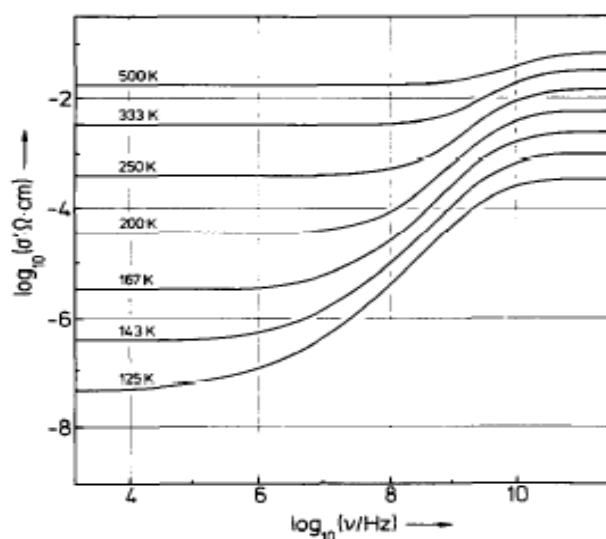


Figura 4-2. Dispersión de la conductividad en función de la frecuencia para el Modelo *MIGRATION* de K. Funke. Imagen tomada de la Referencia 15

El aumento de la barrera de potencial asociado al salto de los iones tiene dos consecuencias importantes, por un lado provoca una conductividad dc diferente de cero y por otro lado aumenta la constante de tiempo en los saltos hacia atrás de los iones, dando la impresión que existe una distribución de tiempos de relajación. Aquellos saltos en los que el ion retorna a su posición inicial en un tiempo  $t$  no contribuirán a la conductividad medida a frecuencias menores que  $1/t$ . Sin embargo aquellos saltos que tengan éxito y consigan imponer un nuevo equilibrio en la disposición de iones vecinos contribuirán a la conductividad. El desajuste será tanto mayor cuanto mayor sea la distancia entre la posición ocupada por los iones. Si el potencial que describe la

interacción es armónico, entonces el desequilibrio resultante será proporcional a la fuerza con la que los iones vecinos interaccionan con el ion considerado [8, 15].

### 1.3 El Régimen de Perdidas Constantes (*NCL*)

Hace varias décadas que se conoce el comportamiento casi lineal mostrado por la parte real de la conductividad con la frecuencia a bajas temperaturas y/o altas frecuencias. Este fenómeno es denominado régimen *NCL* (Nearly Constant Loss). Al igual que se han generado modelos para determinar la naturaleza de los procesos de difusión en conductores iónicos, se han planteado también diferentes modelos para explicar este fenómeno.

Un extensivo estudio llevado a cabo por K.L. Ngai sobre un amplio número de materiales permitió explicar este comportamiento en base a la temperatura, la concentración de portadores y la masa de los iones [16]. Ngai cataloga el *NCL* como un fenómeno intrínseco que se extiende sobre un amplio rango de frecuencias, depende de la concentración de portadores y en menor medida de la temperatura. La dependencia de este fenómeno con el desplazamiento cuadrático medio de los iones hizo pensar que el proceso *NCL* está causado por movimientos vibracionales de los iones.

K. Funke [9] aborda el estudio del *NCL* admitiendo que este fenómeno está relacionado a vibraciones locales de los iones. Para explicar este fenómeno, este autor asume que los iones se encuentran espacialmente confinados en doubles pozos de potencial simétricos, donde el ion es libre de saltar entre los dos sitios. En el modelo *MIGRATION*, este autor sugiere la existencia de dos procesos diferentes de salto: uno tiene lugar entre sitios equivalentes vecinos y otro entre sitios no conectados. A bajas temperaturas, este autor concluye que a corta distancia únicamente contribuyen aquellos procesos que no requieren una activación térmica importante (procesos *NCL*).

## 2. Fenómenos de Dispersión de la Conductividad en Conductores Iónicos

Aunque diferentes modelos físicos han sido propuestos para explicar la conductividad iónica en sólidos [17, 18, 19], el análisis de la dispersión de la conductividad con la frecuencia y la temperatura, ha permitido analizar los mecanismos de movilidad en electrolitos sólidos [20].

A bajas frecuencias, la conductividad muestra los fenómenos de bloqueo producidos en los electrodos, los cuales impiden la transferencia de los iones al circuito externo. Los fenómenos de polarización detectados dependen de la naturaleza de las interfases electrodo/electrolito. A mayores frecuencias, se observa una zona plana ("*plateau*") asociado con el movimiento a largo alcance de los iones. A frecuencias más elevadas, se observa el incremento, frecuentemente llamado dispersión de la conductividad. Esta dispersión está presente en todo tipo de conductores, desde polímeros a semiconductores. Esta respuesta ha sido denominada "*Respuesta Dieléctrica Universal*" ó *UDR* (Universal Dielectric Response) [21].

Existen varias expresiones analíticas para describir el comportamiento dispersivo de la conductividad; entre todas ellas la más usada es:

$$\sigma'(\omega) \approx \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] \quad (4.14)$$

donde  $\sigma_0$  representa la conductividad dc,  $\omega_p$  es una frecuencia característica de salto y  $n$  es un exponente fraccional, entre 0 y 1, que tiene en cuenta la correlación en el movimiento de los iones. En esta relación  $\sigma_0$  y  $\omega_p$  están activadas con la misma energía de activación. La conductividad medida a frecuencias suficientemente bajas ( $\omega < \omega_0$ ) y la ley de potencia observada a frecuencias elevadas ( $\omega > \omega_0$ ) son manifestaciones del mismo mecanismo de transporte [22]. A frecuencias mayores, se observa un nuevo incremento, que puede ser descrito con una dependencia exponencial. Los valores  $\sigma(\omega)$ , determinados a muy baja temperatura y altas frecuencias, muestran el comportamiento descrito por:

$$\sigma'(\omega) \approx A\omega^p \quad (4.15)$$

donde  $p$  es cercano a la unidad y  $A$  varía poco con la temperatura. Si  $p = 1$ ,  $\varepsilon''$  es constante, y el comportamiento es conocido como “*Régimen de Perdidas casi Constantes*” ó *NCL* (Nearly Constant Loss). El régimen *NCL* ha generado mucho debate en la literatura después de haber sido propuesto por Nowick hace treinta años, habiéndose encontrado en muchos y diversos materiales. Este régimen ha sido denominado “Segunda Universalidad” [23]; sin embargo, no todos los autores comparten esta denominación [24]. En este periodo, muchos estudios han sido realizados para determinar su origen; habiéndose propuesto que el *NCL* es una excitación de baja energía que podría describirse por una transición dentro de un doble pozo de potencial, o que el *NCL* está relacionado a dinámicas de corto alcance en materiales vítreos [4].

A frecuencias intermedias, es difícil decidir si el comportamiento observado en la parte real de la conductividad,  $\sigma'(\omega)$ , corresponde a una superposición de dos regímenes o a una evolución gradual de *UDR* a *NCL*. Si la superposición es aceptada, ambos mecanismos podrían estar presentes en todo el rango de frecuencias, siendo uno mayor que otro en ciertos rangos de frecuencia y temperatura [25]. De un modo general, es posible describir la variación de la conductividad con la frecuencia mediante la expresión conocida como “*función extendida de Jonscher*” [21].

$$\sigma'(\omega) \approx \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] + A\omega^p \quad (4.16)$$

Los valores de  $n$  están frecuentemente comprendidos entre 0.5 y 0.7, con una alta densidad de resultados entorno  $n = 2/3$ . En ciertos casos, se utiliza una distribución de tiempos de relajación para describir la dispersión  $\sigma'(\omega)$  con la frecuencia. En muestras policristalinas, la presencia de las fronteras de grano dificulta el proceso de ajuste, requiriendo un rango de frecuencias mayor para poder determinar de modo preciso todos los parámetros que describen las diferentes contribuciones a la conductividad.

En el estudio de los conductores iónicos, la mayor parte de los esfuerzos se han focalizado en la comprensión de la dinámica del transporte a bajas frecuencias y a temperaturas cercanas al ambiente. La aparición del régimen *NCL* ha planteado nuevas preguntas relacionadas con su origen y la relación que puede tener con las contribuciones dispersivas a la conductividad. La mayor parte de los trabajos publicados se centran en la discusión de dos posibilidades:

- El origen diferente de los regímenes *UDR* (Contribución Jonscher) y *NCL* (Near Constant Loss)
- El origen común de las contribuciones *UDR* y *NCL*, asociado al salto de iones móviles. En este caso no sería necesaria una separación formal de las dos contribuciones

Después de intensos debates, parece que una superposición de los dos regímenes podría estar presente en el interior de los sólidos, pudiendo coexistir procesos de salto de iones y procesos dinámicos de red en los distintos materiales. El punto principal del debate reside en el origen o posibles orígenes estructurales del *NCL*.

Por otro lado, existen autores que defienden que la separación de los diferentes regímenes de conductividad no es necesaria y que en determinados rangos de temperatura el espectro puede ser explicado con modelos que tienen en cuenta exclusivamente los movimientos de salto de los iones móviles (modelo *MIGRATION* de K. Funke y el modelo de Barrera Aleatoria *RBM* propuesto por Dyre *et al.*); sin descartar la existencia de otros procesos de menor energía en la región de bajas temperaturas [26, 27, 28].

En esta misma línea, León *et al.* [29, 30] han investigado la relación existente entre los parámetros  $A$  y  $\sigma_0$  de la conductividad, teniendo en cuenta el modelo *Coupling* propuesto por K. L. Ngai. Entre sus principales conclusiones hay que destacar la asignación de una energía de activación a la frecuencia de paso entre los regímenes *NCL* y *UDR*, la cual estaría asociada a la barrera de potencial microscópica que los iones deben superar para iniciar el proceso de conducción. Por otro lado, la relación de Jonscher no es válida para rangos amplios de frecuencia y temperatura, al estar presente el régimen *NCL* en zonas de baja frecuencia, en los que la conductividad no se puede tratar como una simple suma en el dominio de las frecuencias de distintas contribuciones.

## 2.1 Fenómenos de Dispersión a través de Circuitos Equivalentes

Las características eléctricas de muestras monocristalinas pueden aproximarse a las de un circuito formado por una asociación en paralelo (*RQC*). Sin embargo en la práctica la respuesta eléctrica de la mayor parte de materiales no puede ser descrita con esta asociación. En distintos estudios se ha buscado determinar el comportamiento que tendría la impedancia compleja de muestras policristalinas. El estudio de esta respuesta mostró que los circuitos equivalentes, que mejor describen el comportamiento eléctrico de muestras policristalinas, están formados por varios elementos conectados en serie y/o paralelo [31].

En electrolitos sólidos cerámicos, formados por agregación de partículas sinterizadas, los portadores de carga pueden encontrarse bloqueados en las fronteras de grano, (*grain boundary gb*), constituidas por desajustes estructurales entre granos, fases segregadas, cracks y defectos estructurales. Para referirse a estos efectos, con frecuencia es usado el término genérico “elementos bloqueantes” [32, 33]. Para simular la respuesta bloqueante del borde de grano, suele considerarse una segunda constante de tiempo (Circuito RC en paralelo), que está en serie con la respuesta de interior de grano. En este caso, se considera al borde de grano como una fase independiente de las partículas del electrolito.

Para describir el diagrama de impedancia compleja de conductores existen varios circuitos equivalentes, por lo que la elección del modelo está basada en: (1) la simplicidad y (2) los procesos físicos que se pretenden analizar [34]. La aparición de sucesivos arcos en las representaciones de  $Z'$  vs  $Z''$  obtenidos con  $IS$ , ha hecho que muchos autores representen las distintas contribuciones (Grano, Frontera de Grano y Electrodo) como circuitos paralelos  $RQ$ , conectados en serie [35].

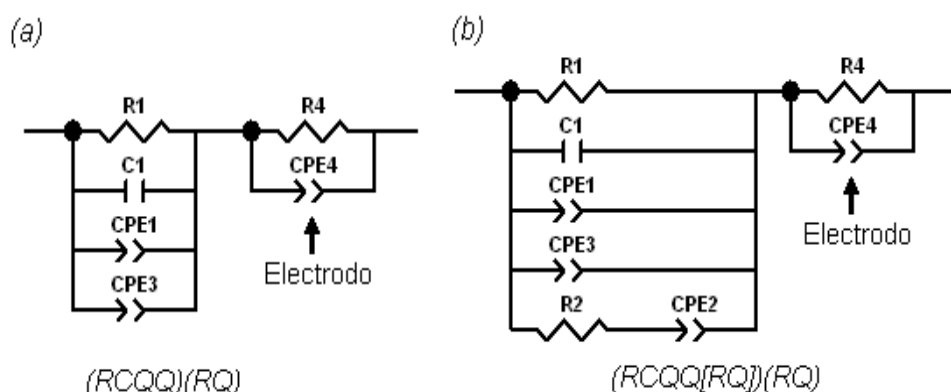


Figura 4-3. Circuito equivalente que describe el comportamiento eléctrico de (a) un monocristal y (b) el bloqueo de los iones en muestras policristalinas sinterizadas

Al estudiar el comportamiento eléctrico de los materiales, es de esperar que los tiempos de relajación correspondientes a cada una de las contribuciones se encuentren físicamente relacionados, debido principalmente a que la naturaleza de cada una de estas contribuciones depende de los mismos portadores de carga. El tratamiento de muestras monocristalinas suele ser mucho más sencillo que el realizado con materiales policristalinos. Para una muestra monocristalina (Figura 4-3a) un circuito equivalente suele contar con la disposición en paralelo de algunos elementos eléctricos que generan un único arco en el plano de impedancia. Por otro lado, en materiales policristalinos, existe una contribución extra debido al bloqueo de los portadores en la frontera de grano, la cual está caracterizada por una asociación en serie de una resistencia  $R2$  y una capacitancia  $CPE2$  (Figura 4-3b).

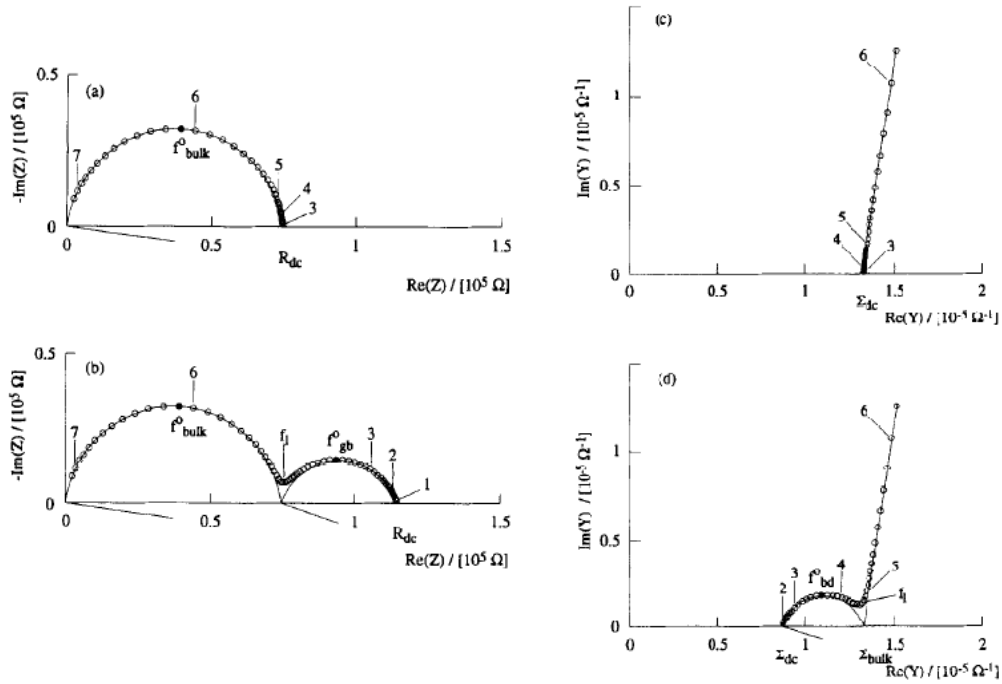


Figura 4-4. Diagramas de impedancia (a,b) y conductancia (c,d) de una muestra de YSZ medida a 688K (los números indican los logaritmos de las frecuencias medidas). (a,c) monocristal (b,d) muestra sinterizada. Figura obtenida de la referencia 36

La utilización del circuito representado en la Figura 4-3b está basada en las investigaciones desarrolladas por *Kleitz et al.* [36]. Según este autor existe una frecuencia  $f_1$  por encima de la cual las respuestas para monocristales y muestras policristalinas sinterizadas son idénticas y corresponden con la conductividad intrínseca de los materiales (*Contribución Bulk*). En este caso, la frontera de grano no se comporta como una fase diferente e independiente del Bulk sino como una consecuencia del bloqueo de una fracción de los portadores de carga en ella (Figura 4-4).

Por debajo de  $f_1$  se asume que una cierta fracción de los portadores de carga está bloqueada en la frontera de grano mientras que el resto de los portadores participan a la conductividad a largo alcance. Para cerámicas no densas o materiales eléctricamente anisotrópicos, se debería tener en cuenta la fracción de volumen que participa en el proceso de conducción [37, 38]. En el estudio de muestras sinterizadas se puede asumir que la pérdida de conductancia en el bloqueo ( $\Sigma_{bd}$ ) corresponde a la diferencia de la conductancia intrínseca (Bulk) y de la conductividad total dc,  $\Sigma_{Bulk} - \Sigma_{dc}$ . Teniendo en cuenta los elementos del circuito de la Figura 4-3, la resistencia Bulk podría ser calculada con la expresión:

$$\frac{1}{R_{T.Bulk}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (4.17)$$

donde  $R_1$  corresponde a la fracción de portadores de carga no bloqueados, responsables de la  $\sigma_{dc}$ , y  $R_2$  representa la cantidad de portadores bloqueados.



Por otro lado, la representación de la contribución *NCL* en circuitos eléctricos equivalentes, ha despertado también gran interés. En esta dirección, se debería mencionar el estudio exhaustivo desarrollado por J.R. Macdonald [39, 40]. En el se concluye que la conexión en paralelo de una *CPE*, asociada a *NCL*, al circuito que describe las restantes contribuciones es la mejor manera de representar el fenómeno *NCL*. En un trabajo posterior, Macdonald [41] amplía sus estudios y concluye que este tipo de asociación puede también simular el efecto de la temperatura y la concentración de portadores.

En lo que respecta a los electrodos, se ha visto que su contribución puede ser representada con una conexión en serie de un elemento de fase constante y que su presencia puede ser fundamental para obtener un buen ajuste cuando su contribución se hace presente en la ventana de frecuencia utilizada. Macdonald [39] señala que esta contribución puede llegar incluso a afectar la dispersión de la conductividad a altas frecuencias.

### 3. Criterio de la Derivada

La respuesta eléctrica de muestras monocristalinas o vítreas con electrodos “no bloqueantes”, puede ser simulada con un circuito en paralelo (*RQC*), el cual describe el comportamiento de Jonscher dado por la expresión (4.14) (contribución *NCL* no incluida). Considerando valores típicos de electrolitos sólidos cristalinos la respuesta eléctrica puede ser simulada con los parámetros dados en la Tabla 4-1. En la Figura 4-5 puede observarse como el comportamiento eléctrico exhibe un plateau asociado con el valor  $\sigma_0$ , el cual es seguido por una dispersión con la frecuencia de exponente  $n$ . La transición entre los dos regímenes es clara (respuesta ideal).

Circuito ( <i>RQC</i> )		Comportamiento Jonscher	
<i>R1</i>	$3,33 \times 10^6$	$\sigma_0$	$3,00 \times 10^{-7}$
<i>C1</i>	$1,00 \times 10^{-12}$	$\omega_p$	13444,21
<i>CPE1</i>	$1,00 \times 10^{-9}$	$n$	0,6
$\alpha_1$	0,6		

Tabla 4-1. Parámetros que describen la respuesta eléctrica de una muestra monocristalina (Circuito (*RQC*)).

El cálculo de la derivada  $D_{\log\omega}(\log\sigma)$  facilita la caracterización eléctrica de materiales, permitiendo una mejor determinación de los parámetros que describen la conductividad iónica. La zona asociada con la conductividad  $\sigma_0$  corresponde al valor cero de la derivada, mientras que la dispersión en frecuencia muestra valores de la derivada que se incrementan desde cero hasta el valor  $n$ . De un modo general, las diferentes contribuciones a la conductividad tendrán un valor específico en la derivada independientemente del valor absoluto de la conductividad.

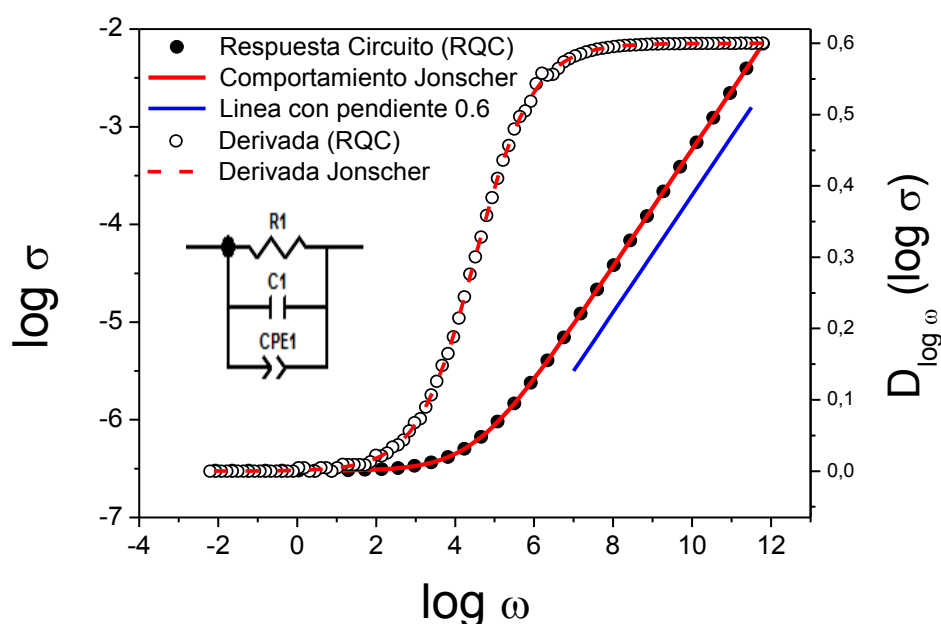


Figura 4-5. Dependencia de la conductividad (*UDR*) con la frecuencia. A partir de los parámetros de la Tabla 4-1 se obtiene la curva derivada  $D_{\log \omega}(\log \sigma)$ .

Cuando se analiza el comportamiento de un electrolito sólido, con regímenes *NCL* y *UDR*, se debe incluir un segundo elemento de fase constante *CPE* en paralelo al circuito (*RQC*), que tenga en cuenta el régimen de pérdidas casi constantes. En este caso el comportamiento eléctrico obtenido con los parámetros dados en la Tabla 4-2 es mostrado en la Figura 4-6. En general, el gráfico de conductividad muestra dos regiones con pendientes  $n$  y  $p$ . Matemáticamente la derivada es sensible a los cambios de pendiente, permitiendo una mejor identificación de las frecuencias de paso entre  $\sigma_0$  y el régimen dispersivo de exponente  $n$  y de este régimen a la dispersión lineal representada por el término de exponente  $p$  (Figura 4-6).

Circuito (*RQQC*)

$R1$	$1,00 \times 10^6$
$C1$	$1,00 \times 10^{-12}$
$CPE1$	$1,00 \times 10^{-7}$
$\alpha1$	0,56
$CPE3$	$1,00 \times 10^{-9}$
$\alpha3$	0,975

Tabla 4-2. Parámetros que describen la respuesta eléctrica de muestras monocristalinas, incluyendo los regímenes *UDR* y *NCL* (circuito (*RQQC*))

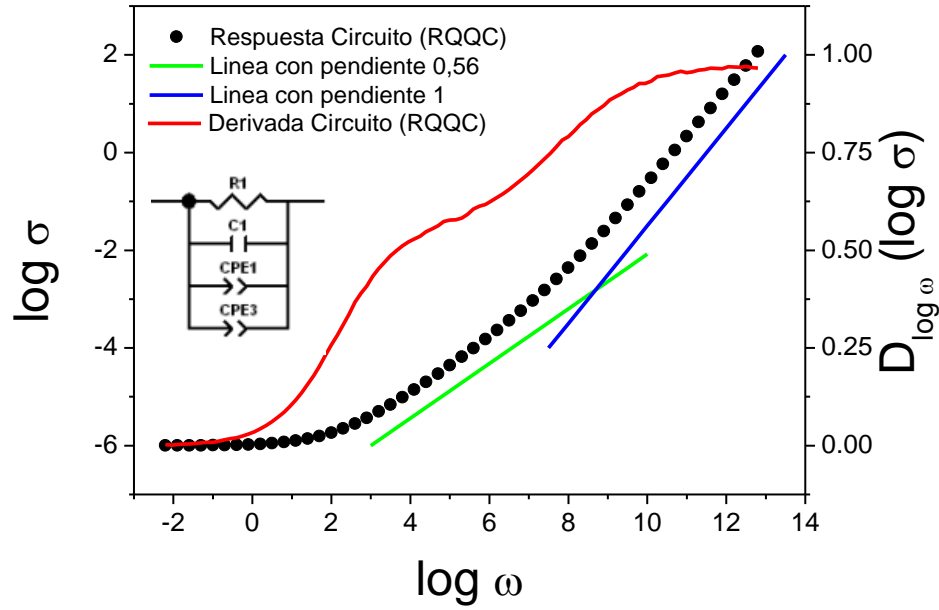


Figura 4-6. Transición entre los regímenes UDR y NCL en muestras monocristalinas.

Como se indicó anteriormente, la derivada “ $D_{\log \omega}(\log \sigma)$ ” es una herramienta que permite resolver las diferentes contribuciones a la conductividad. Esta herramienta puede ser especialmente útil en el caso de sistemas policristalinos; donde además de las contribuciones Bulk y NCL, está también presente la contribución correspondiente a la frontera de grano. Por lo general, la dispersión de la conductividad se representa con graficas doble logarítmicas como las indicadas en la Figura 4-7; a partir de las cuales se obtiene la derivada y se identifican cada una de las contribuciones presentes en el proceso de conducción. El análisis de la función derivada permite identificar zonas correspondientes a las contribuciones de Bulk y de frontera de grano.

Con el fin de describir diferentes grados de convolución en las contribuciones Bulk y frontera de grano, se ha definido el parámetro:

$$D = \tau_{Bulk} / \tau_{gb} \quad (4.18)$$

donde  $\tau_{Bulk}$  y  $\tau_{gb}$  son los tiempos de relajación asociados a las dos contribuciones. El valor  $D$  está comprendido entre 0 y 1. En general, tendremos valores de la derivada más cercano a cero para valores de  $D$  pequeños. Dada la relación de  $D$  con los tiempos de relajación, este parámetro permite definir el límite en la convolución de los procesos de bloqueo y Bulk. Solo en materiales ferroeléctricos de alta permitividad de volumen el parámetro  $D$  podría tomar valores mayores que uno.

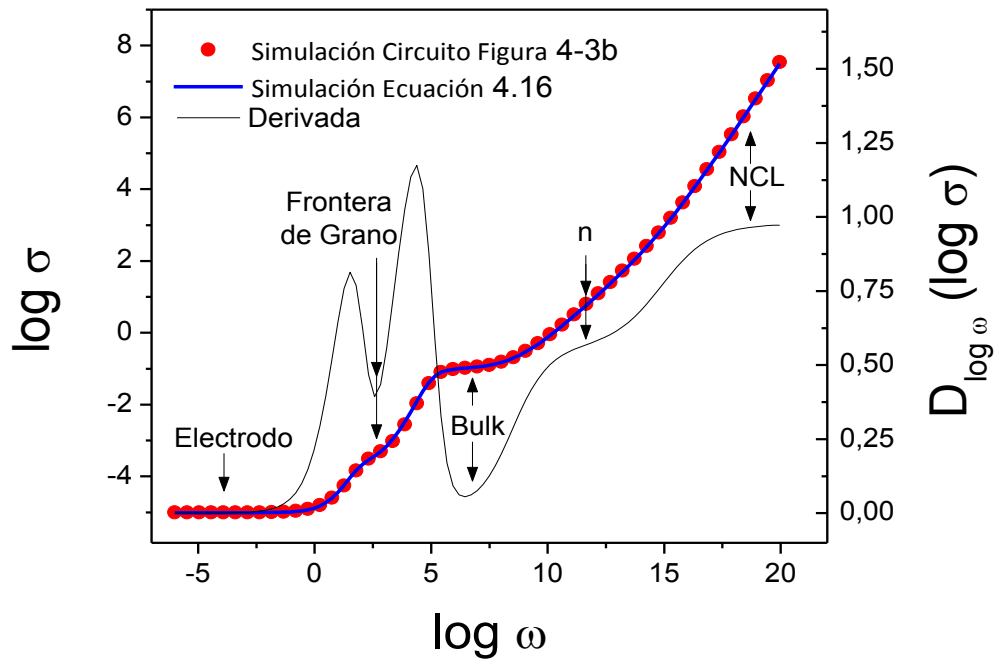


Figura 4-7. Identificación de diferentes contribuciones a la conductividad de muestras policristalinos

Otra característica que permite un mejor análisis de las contribuciones que participan a la conductividad, es la presencia de regiones planas en las curvas  $\sigma'(\omega)$ . Esto conlleva que los mínimos sean más profundos y mejor definidos en las curvas  $D_{\log \omega}(\log \sigma)$ . Estas características son, con frecuencia, indicativas de una buena sinterización del material.

	D	CPE2	$\alpha 2$
<b>Caso 1</b> $R1 = R2 = 9000$ $CPE1 = 1,00 \times 10^{-10}$ $\alpha 1 = 0,975$	1	$5,000 \times 10^{-11}$	0,975
	0,5	$9,828 \times 10^{-11}$	0,975
	0,25	$1,932 \times 10^{-10}$	0,975
	0,125	$3,797 \times 10^{-10}$	0,975
	0,0625	$7,464 \times 10^{-10}$	0,975
	0,03125	$1,467 \times 10^{-10}$	0,975

Tabla 4-3. Componentes eléctricos considerados en el caso 1

En una etapa posterior, consideraremos el efecto que tiene la diferencia en tiempos de relajación de las contribuciones Bulk y frontera de grano. En este análisis, será usado el circuito de la Figura 4-3, el cual tiene en cuenta la aproximación planteada por Kleitz [36]. Como se mostrara en este análisis, los valores de  $\sigma_{dc}$  de las dos contribuciones podrán ser obtenidos directamente, sin necesidad de usar circuitos equivalentes. En este modelo, la resistencia Bulk será calculada a partir de la ecuación (4.17) y la resistencia de la frontera de grano será dada por  $R_{gb} = R_1$ . Los datos de conductividad son simulados con el programa ZView2 [42].

En el caso 1 que se discute a continuación todos los parámetros, excepto CPE2, se consideran constantes, ver Tabla 4-3. El resultado de los cálculos es presentado en la Figura 4-8a. En este gráfico, la presencia de zonas planas, asociadas con las contribuciones dc, son fácilmente detectadas cuando las constantes de tiempo  $\tau_{Bulk}$  y

$\tau_{gb}$  son diferentes. Los valores de  $\sigma_{dc}$  de Bulk pueden ser directamente obtenidos de las zonas planas detectadas a altas frecuencias.

La determinación exacta de los valores de  $\sigma_{dc}$  es solo posible para valores de  $D$  inferiores a 0.125. En la representación de la derivada (Figura 4-8b), es detectado un mínimo que está asociado con el punto de inflexión en la conductividad Bulk  $\sigma_{dc}$ .

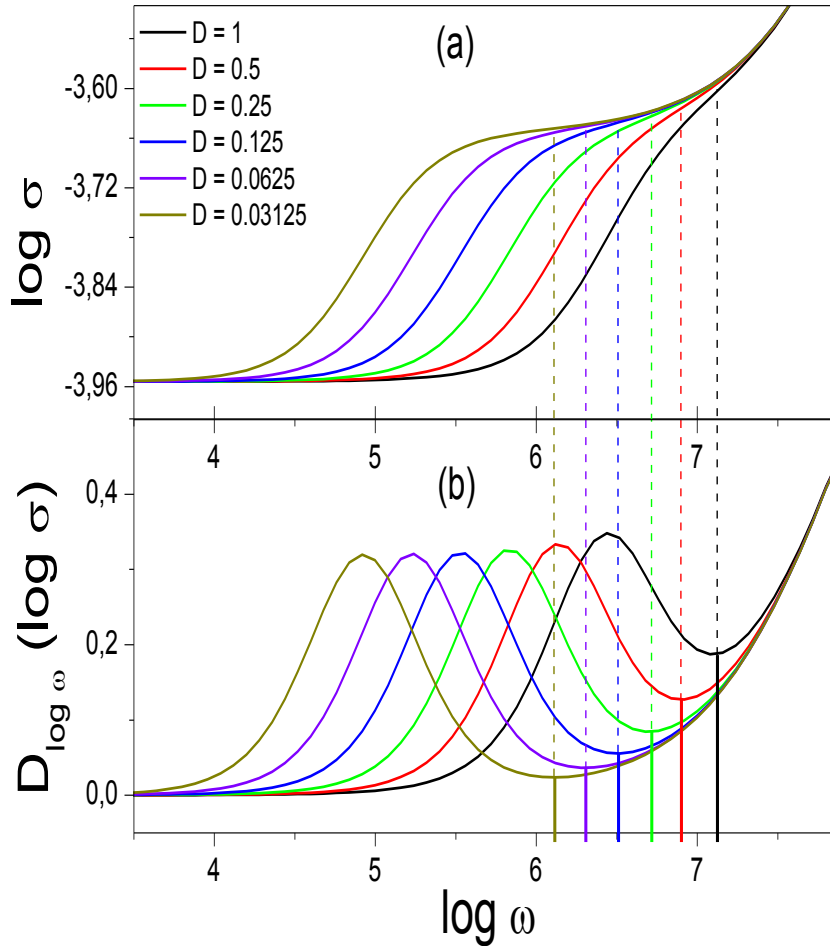


Figura 4-8. (a) Dispersión de la conductividad con la frecuencia y (b) Derivada de  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  en muestras policristalinas (Caso 1)

En la Figura 4-8, se pueden resolver con facilidad las diferentes contribuciones y deducir los correspondientes valores de conductividad; disminuyendo de forma considerable el tiempo utilizado para deducir estos parámetros, incluso en aquellos casos en los que los plateaus no pueden ser resueltos fácilmente en la representación  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$ . Esta aproximación es una alternativa rápida y eficiente al análisis de circuitos equivalentes. En sistemas en los que las dos contribuciones están bien resueltas, el mínimo asociado a la contribución Bulk es cercano a cero. Usando los mismos elementos eléctricos del caso 1, los valores de la conductividad  $\sigma_{dc}$  fueron calculados y comparados con los deducidos con el método de la derivada. Los errores cometidos en estos análisis fueron determinados con la relación (4.19).

$$Error\ Relativo = \frac{|\sigma_{dc\ Circuito} - \sigma_{dc\ Derivada}|}{\sigma_{dc\ Circuito}} * 100 \quad (4.19)$$

La utilización de la derivada permite una mejor diferenciación de las distintas contribuciones a la conductividad, obteniéndose errores inferiores a un 10% para los casos de mayor convolución ( $D = 1$  en la relación (4.18)). Esto nos lleva a concluir que el criterio de la derivada es útil y permite un manejo rápido y efectivo de datos experimentales, al identificar claramente los fenómenos que contribuyen a la conductividad, haciendo posible un mejor análisis de la transición entre regímenes *UDR* y *NCL* (leyes de potencia  $n$  y  $p$ ). El estudio de diferentes pendientes en representaciones  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  fue ya usada por J.R. Macdonald [39, 43] para confirmar los circuitos equivalentes deducidos en el análisis de datos de Inmitancia.

La presencia de zonas planas en la función derivada, asociados con los regímenes *UDR* y *NCL*, tiene una importante repercusión en los análisis de modelos de conductividad. El modelo *Coupling* propuesto por Ngai [17, 44] requiere la presencia de un plateau en la representación de la derivada, entre los regímenes Bulk y *NCL*. El modelo *MIGRATION* desarrollado por K. Funke [19, 45] requiere sin embargo la existencia de una variación continua del exponente  $n$ , desde 0 hasta 1, en la curva de la derivada.

### 3.1 Aplicación del Criterio de la Derivada a Conductores de Litio

Una vez definido el criterio de la derivada, se va a proceder a analizar datos experimentales en conductores iónicos con estructura tipo Perovskita. Primero será analizada la respuesta eléctrica de la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$  (LLSTO2-05) ( $\sigma_{dc} = 10^{-4.5} \text{Scm}^{-1}$  a 300K) [46] en el rango de frecuencia 20Hz – 2MHz. Posteriormente se analizará la variación de la parte real de la conductividad a diferentes temperaturas.

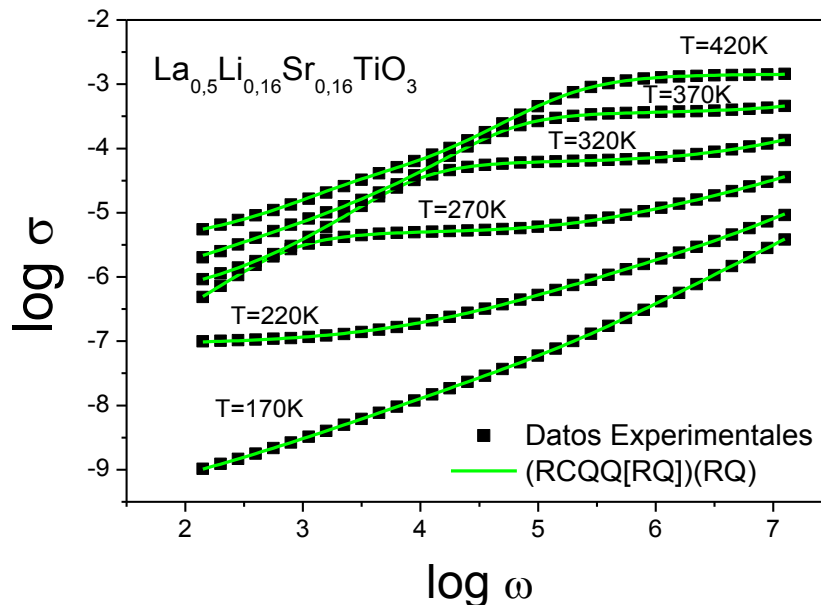


Figura 4-9. Variación de la conductividad con la frecuencia en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$  (LLSTO2-05). Los datos experimentales son ajustados con el circuito equivalente  $(RCQQ[RQ])(RQ)$

En la Figura 4-9, se presenta la respuesta típica de un conductor iónico, observándose un régimen dispersivo para la región de altas frecuencias y bajas temperaturas, además de la respuesta correspondiente a la conductividad  $\sigma_{dc}$  Bulk. En esta figura también pudieron ser identificadas la dispersión producida por el bloqueo de los portadores de carga en la frontera de grano y la debida a la presencia de los electrodos. En este sistema, los valores  $\sigma_{dc}$  se encuentran bien definidos con zonas planas en un amplio rango de temperaturas. La buena sinterización de las muestras produce plateaus mal definidos para la contribución de frontera de grano, estando esta contribución fuertemente convolucionada con la respuesta de la intercara electrodo/electrolito.

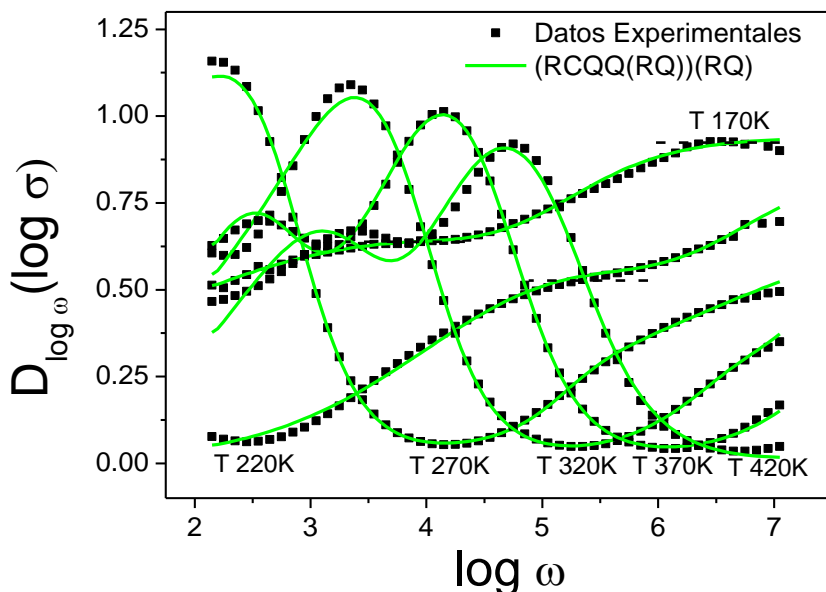


Figura 4-10. Derivada con respecto a la frecuencia de la curva  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$

En la Figura 4-10 se representan las funciones derivadas resultantes. Los mínimos asociados a la conductividad  $\sigma_{dc}$  están cercanos a cero, indicando que los tiempos de relajación asociados a las contribuciones de Bulk y frontera de grano están bien separados. A mayores frecuencias, se observa un incremento en los valores de la derivada que están relacionados con la dispersión de la conductividad. En las más bajas temperaturas, la curva derivada presenta un comportamiento casi plano, con valores cercanos a 0.54. La transición entre los regímenes exponenciales  $n$  y  $p$  (respuestas *UDR* y *NCL*) pudo ser fácilmente identificado, debido al incremento detectado en la función derivada a valores cercanos a 1. Los valores obtenidos para la función derivada en la zona plana, 0.54 en  $T = 220\text{K}$ , fueron confirmados mediante ajustes *CNLS* con circuitos equivalentes ( $\alpha = 0.55$  para la *CPE* correspondiente).

La variación de la conductividad  $\sigma_{dc}$  con la temperatura (cuadrados negros), obtenida usando el criterio de la derivada, es representada en la Figura 4-11. Los valores  $\sigma_{dc}$ , obtenidos mediante ajuste *CNLS* con circuitos equivalentes, están representados con triángulos verdes en la figura, pudiéndose observar un buen acuerdo entre los dos métodos.

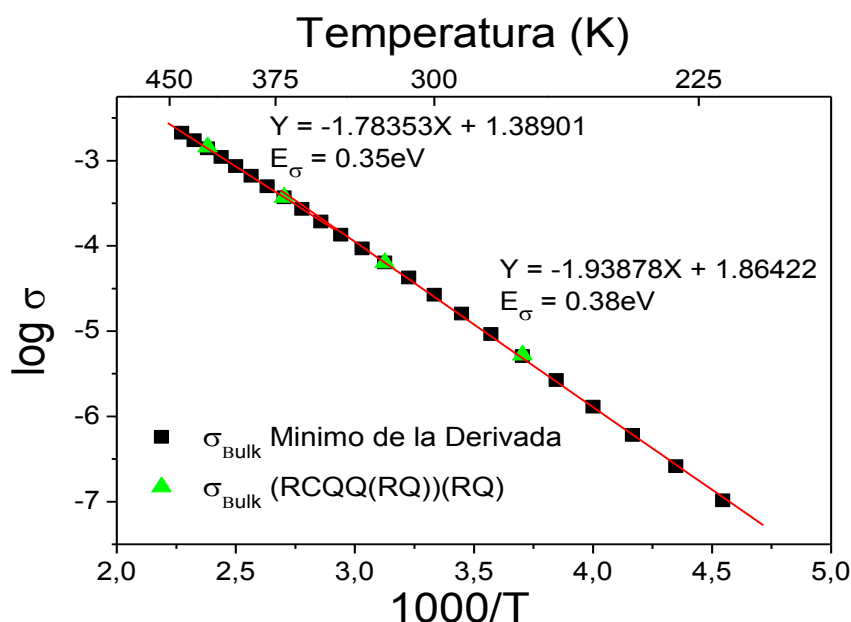


Figura 4-11. Variación de la conductividad con la temperatura en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$ . Los cuadrados negros son obtenidos usando el criterio de la derivada y los triángulos verdes mediante ajustes CNLS

Como se dijo anteriormente el error medio cometido en la aplicación del método de la derivada a sistemas con un elevado grado de convolución, es cercano al 10%. Si se tiene en cuenta que los errores experimentales están dentro de este margen, el error cometido en la determinación de la energía de activación es cercano a  $\pm 2\%$  para bajas temperaturas y  $\pm 3.5\%$  para altas temperaturas. La propagación de errores es importante en sistemas convolucionados, donde los mínimos de la derivada se encuentran mal definidos y se hallan alejados de cero. Uno de los términos más afectados por los errores es el valor de la conductividad extrapolada a alta temperatura, el cual es utilizado para determinar los factores pre-exponenciales.

La variación de la conductividad con la inversa de la temperatura (representación tipo Arrhenius) fue utilizada para determinar la energía de activación para el movimiento del Litio. En la Figura 4-11, se observa una leve disminución de la energía de activación  $E_a$  en la zona de altas temperaturas. Esta desviación de la ley de Arrhenius ha sido previamente adscrita a la presencia de movimientos correlacionados de Litio [47]. En conductores iónicos rápidos, el tiempo de relajación  $\tau_{\text{Bulk}}$ , es demasiado bajo, por lo que el estudio de la conductividad con la temperatura, requiere a veces la ampliación de la ventana de frecuencia. Si la ventana experimental no es suficiente, el ajuste de los parámetros  $n$  y  $p$ , no será suficientemente preciso [48].

#### 4. Extensión de la Ventana de Frecuencia para la Caracterización Eléctrica en Conductores Iónicos Rápidos

En este apartado se presentará la caracterización eléctrica de la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  (LLTO-06). El estudio de esta Perovskita, con una de las mayores conductividades de Litio



( $\sigma_{Bulk} = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 300K) [49], requiere una ampliación de la ventana de frecuencias.

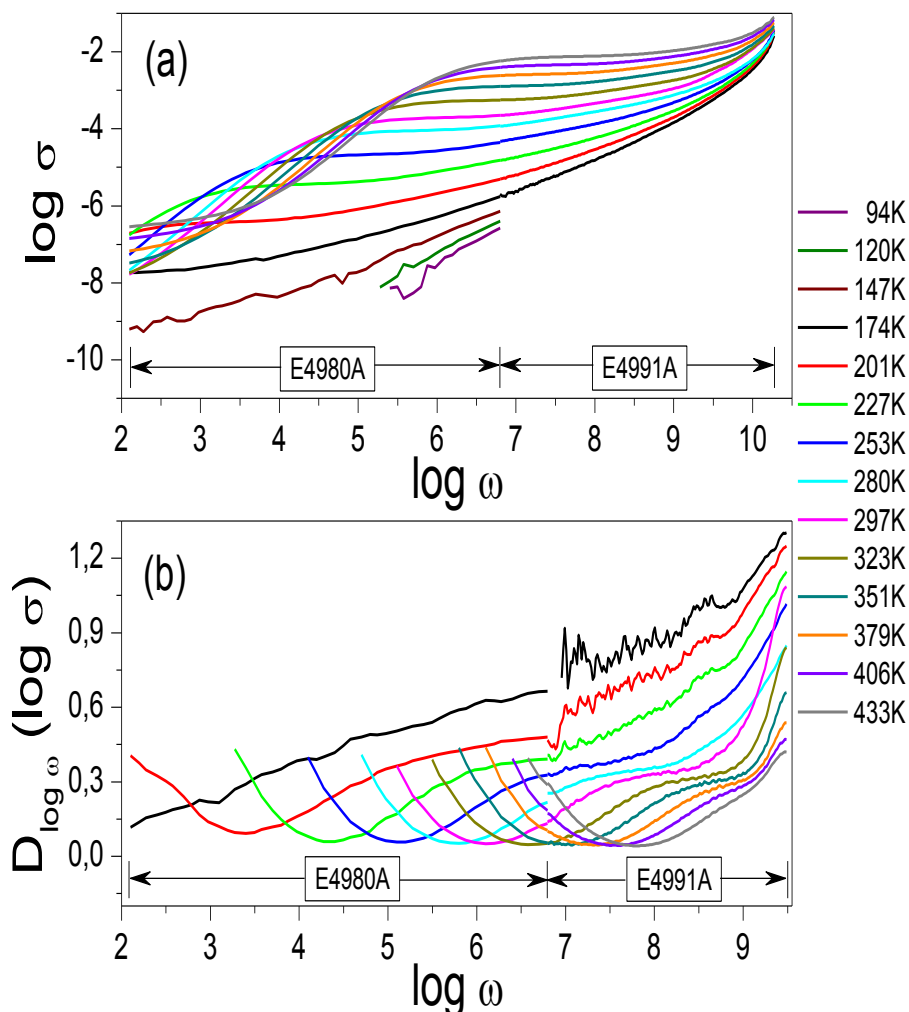


Figura 4-12: Variación de la conductividad (a) y de su derivada (b) con la frecuencia para  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$ . Las medidas de conductividad fueron obtenidas con los sistemas E4980-A y E4991-A

Con el fin de llevar a cabo una caracterización detallada de este material, el rango de frecuencia fue extendido hasta 3GHz, siendo necesario utilizar dos montajes experimentales diferentes:

- (i) Un Analizador Agilent Precision LCR E4980-A en el rango 20Hz – 2MHz (régimen de bajas frecuencias)
- (ii) Un Analizador Agilent E4991-A RF Impedance/Material en el rango 1MHz – 3GHz (régimen de radiofrecuencias).

La medida de la conductividad en el rango de los GHz precisa de la utilización de una línea de aire coaxial que conecte la muestra introducida en el horno con el puerto de medida. Estas líneas se hacen habitualmente con metales dorados (aleación CuBe) que presentan elevadas conductividad eléctrica y térmica, así como un buen comportamiento mecánico y magnético. Como resultado de la alta disipación de calor producida en el interior de la cavidad resonante, la temperatura de la muestra es difícil de determinar.

Para resolver este problema, la conductividad fue inicialmente medida usando el montaje experimental (i), empleando para ello un paso de temperatura mucho más pequeño que el utilizado en el montaje experimental (ii). Basados en la continuidad que debe existir en la representación de la función derivada, la temperatura utilizada en las medidas de radiofrecuencias debe coincidir con aquella del montaje experimental (i), que presente los mismos valores de conductividad y derivada [44]. Este hecho permitió definir de un modo preciso la temperatura utilizada en medidas con radiofrecuencias.

El incremento detectado en los valores de la derivada a altas frecuencias, con valores mayores que 1, fue asociado a problemas en la calibración de la línea de aire al aumentar la frecuencia, ya que exponentes mayores que uno debidos a efectos vibracionales no se esperan a frecuencias tan bajas. En este caso, el método de la derivada fue utilizado como criterio de comprobación de la calidad de las medidas realizadas en el rango de GHz.

Un análisis más detallado de la Figura 4-12a muestra la presencia de una zona de conductividad constante o “plateau” en torno a  $174K$ , asociada a la conductividad Bulk  $\sigma_{dc}$ . En la parte izquierda de la zona de altas temperaturas, la conductividad disminuye generando una nueva zona plana asociada al bloqueo de los conductores en la frontera de grano. Los mínimos detectados en la función derivada corresponden a zonas planas de conductividad Bulk; a mayores frecuencias se detecta el incremento de la conductividad correspondiente al comportamiento *UDR*. En la zona correspondiente a bajas temperaturas, la conductividad muestra el comportamiento lineal (pendiente próxima a 1) correspondiente al régimen *NCL*.

A frecuencias intermedias, se detecta una dispersión de la conductividad *UDR* con la frecuencia, a partir de la cual es posible determinar directamente con la función derivada el parámetro  $n$ . Al analizar los resultados de conductividad de la muestra LLTO-06 con la ecuación (4.16) y a través de circuitos equivalentes, se dedujo un valor  $n = 0.56 \pm 0.02$  para la temperatura  $T = 183K$ , que es próximo al determinado en otros compuestos de la serie LLTO.

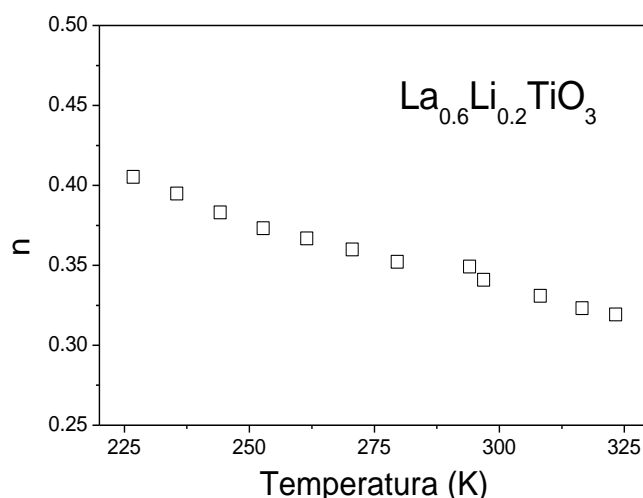


Figura 4-13. Valores de  $n$  obtenidos gráficamente a partir de la derivada presentada en la Figura 4-12b

El análisis de los resultados de la Figura 4-12b permitió determinar la variación de los valores de  $n$  con la temperatura, presentada en la Figura 4-13. Un análisis de esta figura muestra como a medida que aumenta la temperatura el valor de  $n$  disminuye.

Como se mencionó anteriormente los valores de  $\sigma_{dc}$  aumentan a medida que lo hace la temperatura. En la Figura 4-14 se presenta la variación de  $\sigma_{dc}T$ , obtenida a partir de los valores de la derivada de la Admitancia (Figura 4-12), en función de  $1000/T$ . Este tipo de representación permite obtener una recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación del proceso,  $E_a$ . De un modo general, los datos de conductividad se rigen por la expresión:

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-E_a/K_B T) \quad (4.20)$$

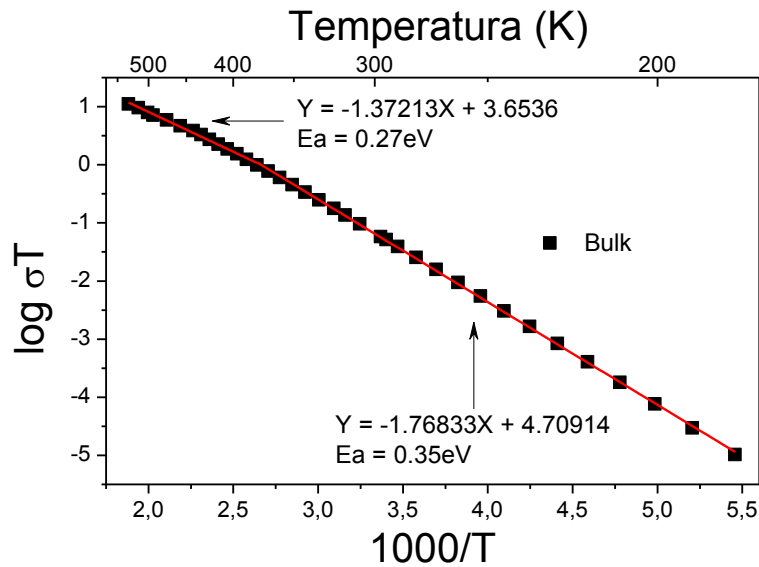


Figura 4-14. Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  con la temperatura en la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$ .

En la Figura 4-14, se observa que la conductividad de la muestra LLTO-06 presenta un comportamiento tipo Arrhenius, obteniéndose un valor de  $E_a = 0.35 \text{ eV}$ . En esta figura; se observa un segundo tramo lineal a altas temperaturas, a partir de la cual fue posible deducir una energía de activación  $E_a = 0.27 \text{ eV}$ . Este tipo de variación, ha sido también reportada en otros conductores de Litio [50, 51, 52].

De acuerdo con el modelo *Coupling* de Ngai [6], la interacción entre iones Litio es responsable de la diferencia entre la energía de activación y la correspondiente a la barrera de potencial local que deben superar los iones Litio en su movimiento. La relación entre las dos energías es dada por la expresión (4.13) donde  $E_a$  está asociada a los movimientos de largo alcance (conductividad dc) y  $E_m$  es la barrera de potencial. Teniendo en cuenta que  $n = 0.56$  y  $E_\sigma = 0.35 \text{ eV}$ , a  $182 \text{ K}$ , la barrera de potencial deducida fué  $E_m = 0.154 \text{ eV}$ , valor cercano al deducido con la técnica RMN [53].

De acuerdo con este análisis, la interacción entre iones introduce una penalización energética en el movimiento de los iones a larga distancia. Por otro lado, la interacción entre iones podría variar, dando lugar a una variación de la energía de activación  $E_a$  con la temperatura.

### 5. Utilización del Módulo Eléctrico

Como se mencionó en una de las secciones anteriores, existen otros tipos de representaciones para la conductividad que se adaptan mejor al análisis de las distintas propiedades eléctricas de los sólidos. Dependiendo de la propiedad en estudio estará pues recomendada la utilización de uno u otro tipo de representación. En el caso de los conductores iónicos, la utilización de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico está ampliamente extendida (Figura 4-15).

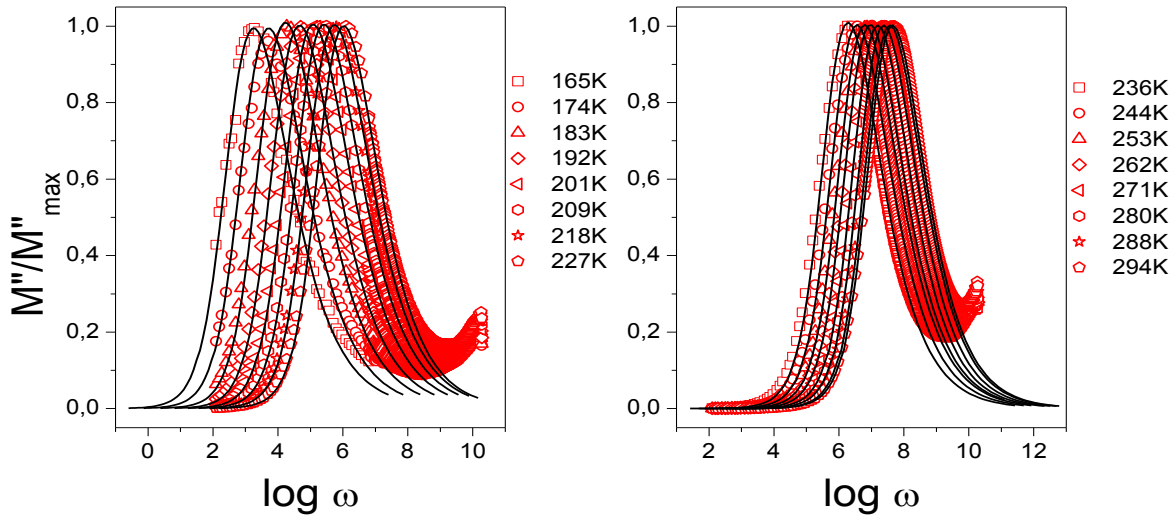


Figura 4-15. Parte imaginaria del Módulo Eléctrico normalizado, correspondiente a la muestra LLTO-06. Las líneas continuas corresponden a los ajustes realizados.

Una de las principales características del tratamiento del Módulo es que la parte imaginaria presenta un máximo a la frecuencia  $\omega_p$ , el cual varía con la temperatura del mismo modo que lo hace la conductividad  $\sigma_0$ . El análisis de la zona de bajas frecuencias y altas temperaturas no muestra el bloqueo de los iones en la frontera de grano, lo que constituye una de las principales ventajas de esta representación frente a la de la Admitancia [54].

En general, los máximos que presenta el Módulo no son simétricos, indicando que el comportamiento del material se aleja de la respuesta ideal de Debye. Estas desviaciones son debidas a la presencia del régimen dispersivo *UDR* y a la contribución *NCL*. En el caso de la figura analizada, parte del aumento detectado a altas frecuencias parece estar, sin embargo, relacionado con errores sistemáticos atribuidos al uso de la guía de ondas.

En la literatura, se han planteado varias expresiones para describir el comportamiento del Módulo; la función de correlación que mejor describe la dinámica de los iones es la conocida como función *KWW* (Kolrausch-William-Watts) o exponencial estirada:

$$C_{KWW} = \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (4.21)$$

donde  $\tau$  corresponde al tiempo que define la relajación y  $\beta$  es un parámetro que varía entre 0 y 1. Esta función describe de un modo fenomenológico las desviaciones de la

respuesta ideal, asociadas al proceso de frenado de los iones, producido por la interacción entre portadores de carga [55, 56]. El Módulo eléctrico deducido a partir de esta expresión se ha usado en la Figura 4-15 para ajustar los datos experimentales obtenidos a cada temperatura. En aquellos rangos de temperatura en los que la contribución del régimen *NCL* es pequeña, el parámetro  $\beta$  adopta valores cercanos a  $0.45 \pm 0.02$ .

De acuerdo con el modelo *Coupling* de Ngai (CM), los parámetros  $\beta$  y  $n$ , están relacionados a través de la expresión (4.10). Los valores obtenidos a partir de las representaciones de Admitancia y Modulo verifican la expresión mencionada,  $n + \beta = 1.01 \pm 0.04$ , confirmando la validez del modelo utilizado.

Como se mencionó anteriormente los valores de  $\omega_p$  aumentan a medida que lo hace la temperatura de la misma forma que lo hace  $\sigma_0$ . En la Figura 4-16a se presenta la variación del término  $\omega_p$ , obtenido a partir de los valores de la representación del Módulo Eléctrico (Figura 4-15), en función de  $1000/T$ . Esta representación es de tipo Arrhenius y se ajusten a la relación:

$$\omega_p = \omega_e \exp(-E_a/K_B T) \quad (4.22)$$

En la Figura 4-16a, se observa que a través de esta respuesta es posible determinar una energía de activación con un valor de  $E_a = 0.33 \text{ eV}$ . En esta figura; no se observa un segundo tramo lineal a altas temperaturas; por otro lado, el valor determinado para  $E_a$  difiere del obtenido con la representación de la conductividad, contradiciendo el habitual concepto que los dos parámetros se hallan activados con la misma energía de activación.

Desde su planteamiento inicial [57], la representación del Módulo Eléctrico ha sido utilizada para comparar las propiedades de transporte de conductores iónicos relacionando la dependencia del Módulo Eléctrico con la frecuencia a la evolución del campo eléctrico, resultante del desplazamiento de los iones, con el tiempo. Sin embargo, la controversia en torno a este tipo de representación ha llevado a varios autores a subrayar la existencia de ciertos inconvenientes y la necesidad de llevar a cabo correcciones debidas a la inclusión de los valores de permitividad de alta frecuencia  $\varepsilon'(\infty)$ , parámetro que no se halla relacionado con el proceso de transporte iónico sino que es resultado de procesos de polarización mucho más rápidos que se producen en el material [58].

A partir de la representación de Admitancia de tipo Jonscher (Ecuación (4.14)) se puede concluir que la conductividad toma un valor de  $2\sigma_0$  a la frecuencia  $\omega_p$ :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] \Rightarrow \sigma(\omega_p) = \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega_p}{\omega_p} \right)^n \right] \Rightarrow \sigma(\omega_p) = 2\sigma_0$$

A partir de este planteamiento y conociendo los valores de  $\sigma_0$  es posible determinar a partir de la función  $\sigma(\omega)$  el valor que toma  $\omega_p$  en cada una de las temperaturas medidas. La variación  $\omega_p$  con la temperatura es dada en la Figura 4-16b; la cual muestra en principio un buen acuerdo con los datos obtenidos con la representación del Módulo. Sin embargo, una revisión más detallada de los resultados obtenidos a través de la relación

$\sigma(\omega_p) = 2\sigma_0$  muestra un comportamiento similar al determinado para la representación tipo Arrhenius de  $\sigma T$ , definiendo un cambio de pendiente en la zona de altas temperaturas y coincidiendo los valores de energía de activación determinados en cada tramo con los ya deducidos para  $\sigma_{dc}$ .

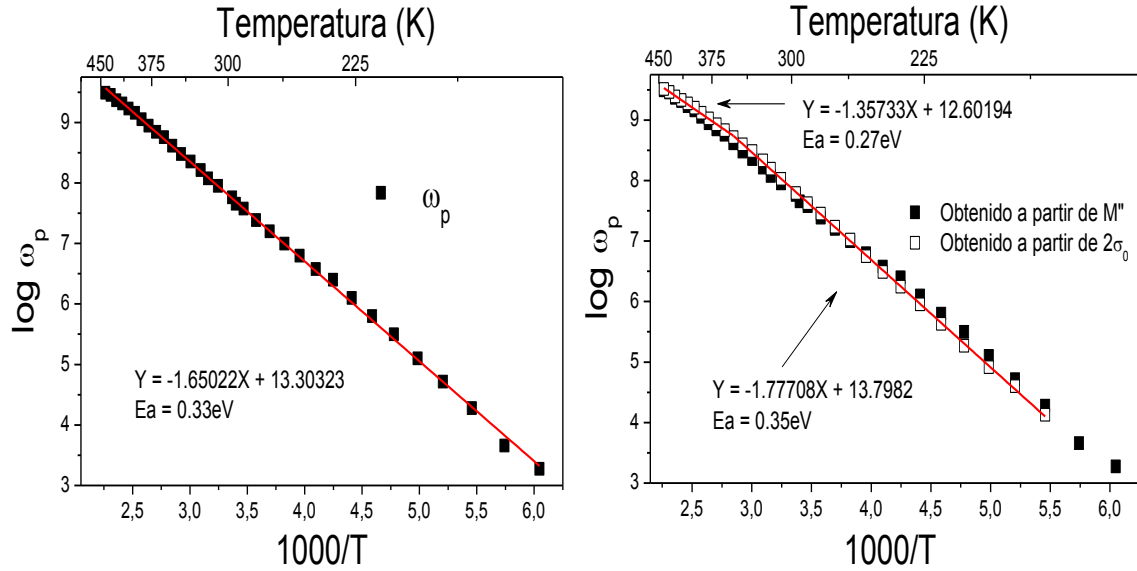


Figura 4-16. (a) Dependencia del parámetro  $\omega_p$  con la temperatura en la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  obtenidos a través del Módulo Eléctrico. (b) Comparación de los parámetros obtenidos a través de la representación de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico y a través de la representación de Admitancia para  $2\sigma_0$

En este análisis se confirman los riesgos que conlleva la utilización del formalismo del Módulo Eléctrico en materiales que presentan conductividad iónica; estos riesgos se deben principalmente a la presencia del parámetro  $\varepsilon'(\infty)$  en el Módulo Eléctrico.

## Referencias

- [1] W. Gao, N.M. Sammes, *An Introduction to Electronic and Ionic Materials* (2000) World Scientific
- [2] R.C. Agrawal, R.K. Gupta, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1131-1162
- [3] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments III* (1987) Springer Series in Solid State Sciences Volume 66
- [4] D.L. Sidebottom, *Reviews of Modern Physics* 81 (2009) 999-1014
- [5] P. Heitjans, S. Indris, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 1257-1289
- [6] K.L. Ngai, *Physical Review B* 48 (1993) 13481-13485
- [7] J.R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 812-827
- [8] K. Funke, D. Wilmer, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1392-1333
- [9] K. Funke, *Bunsen Magazin* 11 (2009) 216-233
- [10] K.L. Ngai, A. K. Rizos, *Physical Review Letters* 76 (1996) 1296-1299
- [11] A. Rivera, *Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional – Tesis Doctoral* (2003) Universidad Complutense de Madrid
- [12] K.L. Ngai, U. Strom, *Physical Review B* 38 (1988) 10350-10356
- [13] K. Funke, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 100-107
- [14] K. Funke, *Progress in Solid State Chemistry* 22 (1993) 111-195
- [15] K. Funke, R. Hoppe, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 200-204
- [16] K.L. Ngai, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) 10576-10584
- [17] K.L. Ngai, *Journal of Non-Crystalline Solids* 203 (1996) 232-245
- [18] C. Dyre, B. Shroder, *Reviews of Modern Physics* 72 (2000) 873-892
- [19] K. Funke, *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994) 1215
- [20] D.L. Sidebottom, *Physical Review Letters* 83 (1999) 983-986
- [21] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London, Chelsea Dielectrics
- [22] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, C.T. Moynihan, K.L. Ngai, *Journal of Non-Crystalline Solids* 305 (2002) 88-95
- [23] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, W. Liu, *Solid State Ionics* 105 (1998) 121-128
- [24] J.R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 1059-1069
- [25] W. Dieterich, P. Maass, *Solid State Ionics* 180 (2009) 446-450
- [26] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, *Physical Review Letters* 87 (2001) 085901
- [27] C. León, A. Rivera, J. Santamaria, C.T. Moynihan, K.L. Ngai, *Physical Review Letters* 89 (2002) 079601
- [28] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, *Physical Review Letters* 89 (2002) 079602
- [29] A. Rivera, C. León, J. Sanz, J. Santamaria, C.T. Moynihan, K.L. Ngai, *Physical Review B* 65 (2002) 224302
- [30] C. León, K.L. Ngai, A. Rivera, *Physical Review B* 69 (2004) 134303
- [31] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31-44
- [32] M.C. Steil, F. Thevenot, L. Dessemont and M. Kleitz, *Third Euro Ceramics Vol 2 Properties of Ceramics* (1993) eds P. Dúran and J.F. Fernandez, Faenza Editrice Ibbrica, San Vicente Spain
- [33] I.M. Hodge, M.D. Ingram, A. West, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 74 (1976) 125-143
- [34] J.E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30 (1969) 2657-2670
- [35] D.Y. Wang, A.S. Nowick, *Journal of Solid State Chemistry* 35 (1980) 325-333
- [36] M. Kleitz, L. Dessemont, M.C. Steil, *Solid State Ionics* 75 (1995) 107-115
- [37] R. Jimenez, *Solid State Ionics* 90 (1996) 233-244
- [38] N.J. Kidner, N.H. Perry, T.O. Mason, E.J. Garboczi, *Journal of American Ceramic Society* 91 (2008) 1733-1746
- [39] J.R. Macdonald, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 913-920
- [40] J.R. Macdonald, *Physical Review B* 66 (2002) 064305
- [41] J.R. Macdonald, *Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 3401-3409
- [42] D. Johnson, *ZView2 2.8* (2003)

- [43] J.R. Macdonald, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 9175-9182
- [44] K.L. Ngai, U. Strom, *Physical Review B* 27 (1983) 6031-6036
- [45] K. Funke, R.D. Banhatti, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1971-1978
- [46] W. Bucheli, T. Durán, R. Jimenez, J. Sanz, A. Várez, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838
- [47] R. Jimenez, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1362-1371
- [48] H. Jain, C.H. Hsieh, *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994) 1408-1412
- [49] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3974-3990
- [50] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 196-202
- [51] J.S. Lee, K.S. Yoo, T.S. Kim, H.J. Jung, *Solid State Ionics* 98 (1997) 15-26
- [52] T. Šalkus, E. Kazakevičius, A. Kežionis, A.F. Orliukas, J.C. Badot, O. Bohnke, *Solid State Ionics* 188 (2011) 69-72
- [53] M.A. Paris, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1694-1701
- [54] I.M. Hodge, K.L. Ngai, C.T. Moynihan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 104-115
- [55] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.* 91 (1854) 56
- [56] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.* 119 (1863) 352
- [57] V. Provenzano, L.P. Boesch, V. Volterra, C.T. Moynihan, P.B. Macedo, *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972) 492-496
- [58] D.L. Sidebottom, B. Roling, K. Funke, *Physical Review B* 63 (2000) 024301



## Capítulo V: Conductividad AC y DC en Electrolitos Sólidos

En el capítulo anterior fueron identificadas las diferentes contribuciones que pueden estar presentes en la conductividad eléctrica de electrolitos sólidos. Más concretamente, fue analizada la variación de la conductividad eléctrica con la frecuencia, utilizando para ello el criterio de la derivada de la conductividad respecto a la frecuencia. Con este criterio se pudo diferenciar las contribuciones *NCL* (régimen de pérdidas constantes) y *UDR* (término dispersivo de Jonscher), las cuales siendo del tipo exponencial presentan exponentes diferentes de 1 y  $0,4 - 0,7$ . En el primer caso, los movimientos son del tipo local, que no participan a la conductividad dc y en el segundo caso son movimientos correlacionados que participan a la conductividad dc. En el capítulo anterior, este análisis fue llevado a cabo en dos compuestos con estructura tipo Perovskita que presentan distinta conductividad, mostrando la necesidad de extender el rango de frecuencias en aquel que presenta la mayor conductividad dc.

En el capítulo V vamos a proceder a la caracterización eléctrica de dos familias de compuestos diferentes: (1) Perovskitas derivadas de la familia  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLTO), dopadas con Estroncio (LLSTO) y (2) muestras con estructura tipo NASICON derivados del compuesto  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , dopadas con Aluminio (LTAPO). En este capítulo se procederá a caracterizar de una forma simple y sistemática las familias LLSTO y LTAPO, en las que se estudiará el efecto del dopado en las series estudiadas, con el fin de determinar la composición que presenta las mejores prestaciones como electrolito sólido.

De un modo más concreto, se procederá a analizar la variación de la conductividad con la frecuencia y la temperatura, estudiando primero la contribución de los regímenes dispersivos a la conductividad, para después centrarnos en la variación de los términos  $\sigma_{dc}$  y  $\omega_p$  con  $1000/T$  (representación tipo Arrhenius). Este análisis será completado con la determinación de los coeficientes de difusión con la técnica *RMN* de Gradiente de Campo Pulsado *PFG-RMN* ("*Pulsed Field Gradient*"), con los que se podrá estimar la distancia de salto (proceso hopping) y el tiempo de residencia medio en los sitios estructurales.

### 1. Propiedades Eléctricas en Sistemas LLSTO

En general, los sistemas LLSTO presentan el comportamiento habitual de la conductividad en función de la frecuencia, con la presencia de dos plateaus asociados a la conductividad Bulk y a la frontera de grano. A altas frecuencias y bajas temperaturas, se

observa también el régimen *NCL*, cuya contribución a la conductividad es proporcional a  $\omega$  con derivadas parciales cercanas a 1.

### 1.1 Estudio del sistema $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1)

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, el estudio de la solución sólida  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  busca mejorar las propiedades eléctricas del compuesto de partida, mediante la incorporación de Estroncio a las posiciones *A* de la Perovskita [1].

#### 1.1.a Muestra $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ (LLTO-05)

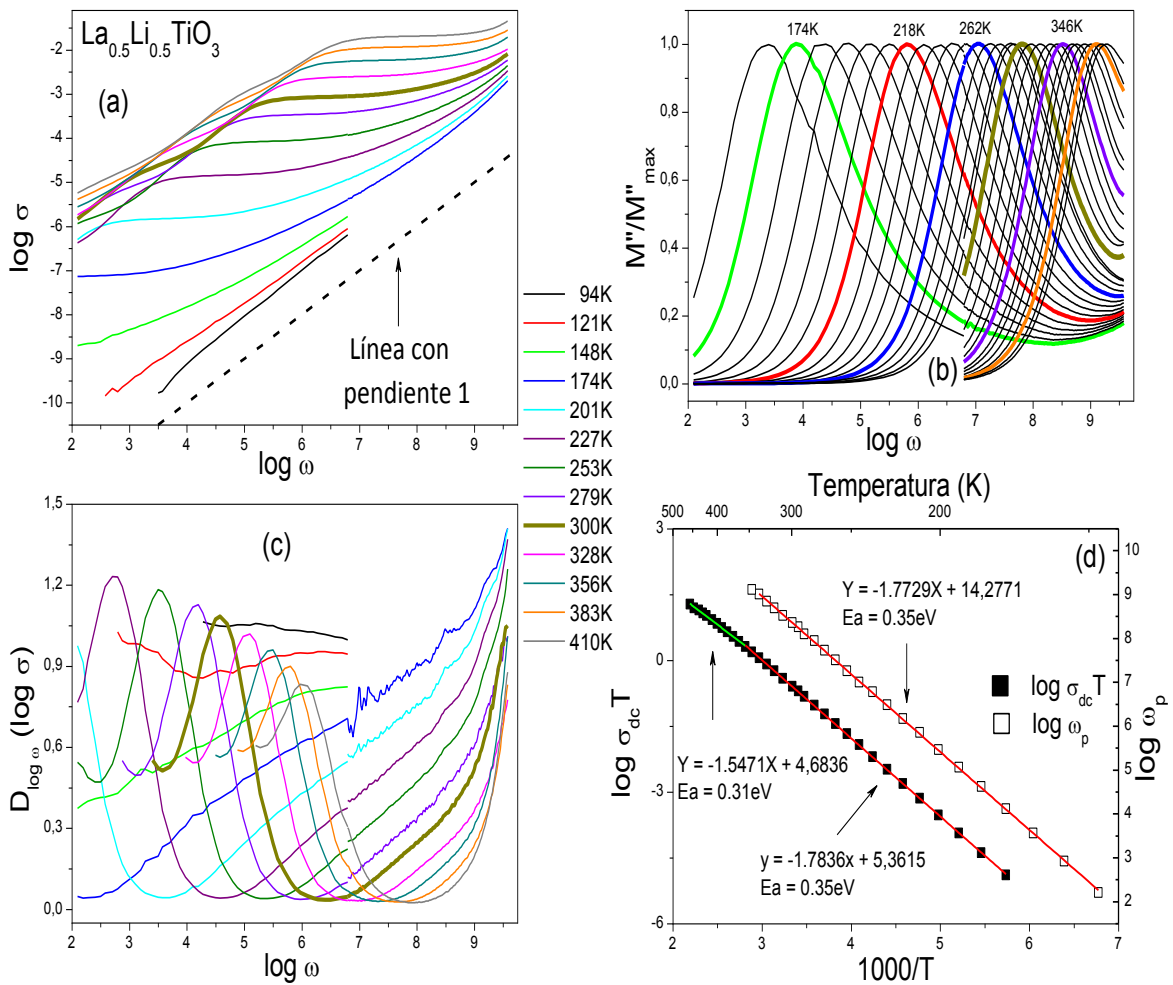


Figura 5-1. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada  $D_{\log \omega}(\log \sigma)$  de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  con la Temperatura y la Frecuencia. (d) Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc} T$  y  $\omega_p$  con  $1000/T$

El sistema LLSTO1 está basado en la sustitución de 1La + 1Li por 2Sr en el compuesto de partida  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$  (LLTO-05). Este compuesto, reportado por primera vez por Belous *et al.* [2] en 1987, ha sido uno de los materiales más estudiados en la literatura dentro de la familia de Perovskitas de Titanio a base de Lantano y Litio. Posteriormente,

Inaguma *et al.* [3] reportaron un valor de conductividad iónica cercano a  $10^{-3} S/cm$ , despertando un gran interés en la comunidad científica, debido al gran potencial de este material en aplicaciones electroquímicas

Al ser un material con altos valores de conductividad a temperatura ambiente y ser preparado en forma de cerámica policristalina, su caracterización requiere una extensión de la ventana de frecuencias para poder medir la contribución  $\sigma_{dc}$  de Bulk por encima de la temperatura ambiente. En la Figura 5-1a, se representan las variaciones de la conductividad a distintas temperaturas. El cálculo de la derivada de la conductividad con la frecuencia muestra la presencia de amplios mínimos cercanos a cero, correspondientes a plateaus bien definidos en la conductividad; que es característico de materiales bien sinterizados. La muestra LLTO-05, al contrario de lo visto en LLTO-06, no presenta una zona plana amplia en la derivada para el término  $n$  de la contribución  $UDR$ . La utilización de la ecuación de Jonscher extendida y el análisis de circuitos equivalentes permitió mostrar la contribución preponderante de la dispersión  $UDR$  en los datos experimentales tomados a  $166K$ , con un valor de  $n$  cercano a 0.57. A bajas temperaturas, se observa el régimen  $NCL$ , cuya contribución a la conductividad es proporcional a  $\omega$  con derivadas parciales cercanas a 1 (Figura 5-1c).

El análisis de la variación de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico con la frecuencia muestra la presencia de un máximo asimétrico que se desplaza hacia frecuencias mayores con la temperatura (Figura 5-1b). El valor de la frecuencia de intento  $\omega_p$  se ha determinado a partir de la relación de la dispersión de la parte real de la conductividad, teniendo en cuenta el planteamiento  $\sigma(\omega_p) = 2\sigma_0$ , estudiando después su variación con la temperatura, de la forma como se abordó en la sección 5 del capítulo IV. El análisis de la variación de  $\omega_p$  con  $1000/T$  mostró que este parámetro se halla activado térmicamente con una energía de activación de  $0.35eV$ ; valor que coincide con el encontrado para la conductividad a bajas temperaturas. Analizando los resultados de la dispersión de la conductividad con la temperatura y considerando el valor de  $n$  determinado a bajas temperaturas, puede deducirse a partir de la relación  $E_m = (1 - n)E_\sigma$  el valor de la energía microscópica es  $0.15eV$ . La variación del parámetro  $\omega_p$  con la temperatura (Figura 5-1d), al contrario que lo hace  $\sigma_{dc}$ , no se desvía de la linealidad en el rango de altas temperaturas. La ausencia del segundo régimen está asociada a la utilización de un rango de frecuencia insuficiente para determinar este valor en la zona de altas temperaturas.

### 1.1.b Muestra $La_{0.47}Li_{0.47}Sr_{0.0625}TiO_3$ (LLSTO1-047)

La muestra  $La_{0.47}Li_{0.47}Sr_{0.0625}TiO_3$ , con el menor contenido de Estroncio de la serie LLSTO1, mantiene un alto valor de conductividad a temperatura ambiente, requiriéndose de nuevo la ampliación de la ventana de frecuencia hasta los GHz para poder determinar la conductividad Bulk por encima de temperatura ambiente. A diferencia de la muestra LLTO-05, la variación de la conductividad con la frecuencia no presenta de forma clara la presencia de plateaus asociados a la contribución de la frontera de grano, siendo necesario para su identificación los mínimos detectados en la representación de la función derivada (Figura 5-2c).

Al igual que para LLTO-05, el análisis de la derivada (Figura 5-2c) evidencia la presencia del fenómeno *NCL* en la zona de bajas temperaturas y la ausencia de un plateau en el que poder definir el termino *n*. Por otro lado, la Figura 5-2b muestra la variación de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico con la frecuencia en el rango de temperaturas 150K – 410K, en el que de nuevo se detecta un máximo asimétrico que se desplaza a mayores frecuencias al aumentar la temperatura.

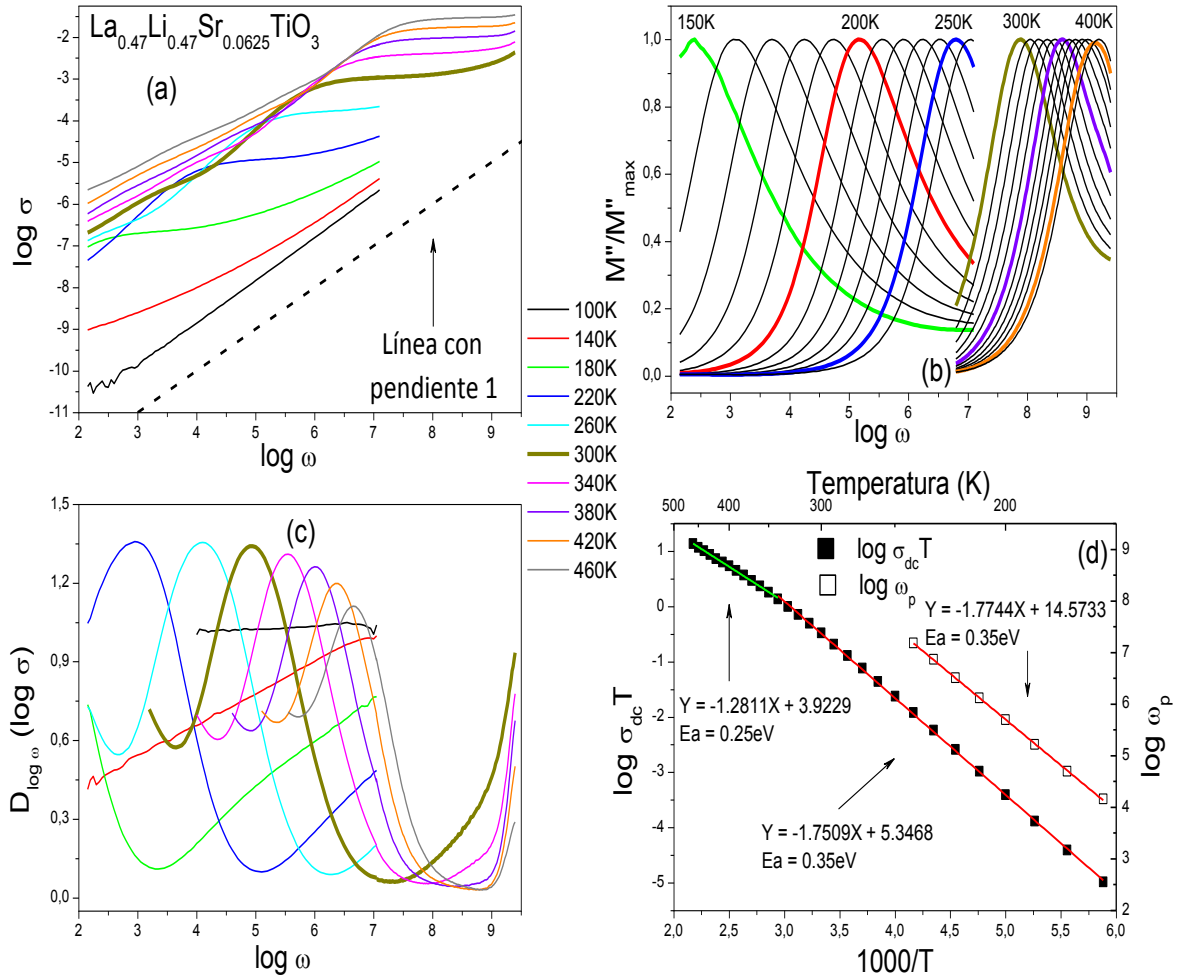


Figura 5-2. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada de la conductividad con la frecuencia y la temperatura en  $\text{La}_{0.47}\text{Li}_{0.47}\text{Sr}_{0.0625}\text{TiO}_3$ . (d) Variación de  $\sigma_{dc} T$  y  $\omega_p$  con  $1000/T$ .

La variación de la conductividad Bulk  $\sigma_{dc}$  y de la frecuencia  $\omega_p$  con la inversa de la temperatura es dada en la Figura 5-2d; en donde se muestra que ambos parámetros están activados térmicamente con los mismos valores de energías de activación que en la muestra LLTO-05 en la zona de bajas temperaturas. La variación de  $\sigma_{dc}$  con la temperatura muestra sin embargo una desviación del comportamiento Arrhenius, indicando la presencia de un segundo régimen para la conductividad a altas temperaturas que presenta una energía de activación  $0.1\text{eV}$  menor que la determinada en el primer tramo. Este segundo régimen no se aprecia en la dispersión del parámetro  $\omega_p$  sin que esto implique de nuevo su ausencia en la zona de altas temperaturas. La identificación de

esta desviación sería posible si se llevaran a cabo medidas en la zona de alta frecuencia y baja temperatura.

### 1.1.c Muestras $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.44}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$ (LLSTO1-044) y $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ (LLSTO1-038)

Para los dos últimos miembros de la familia LLSTO1, con contenidos de Estroncio 0.125 (Figura 5-3) y 0.25 (Figura 5-4); se mantienen las características expuestas para las otras dos muestras analizadas en lo referente a las variaciones de la conductividad (Figuras 5-3a y 5-4a) y de su derivada con la frecuencia (Figura 5-3c y 5-4c). La variación de la parte imaginaria del Módulo se presenta en las Figuras 5-3b y 5-4b.

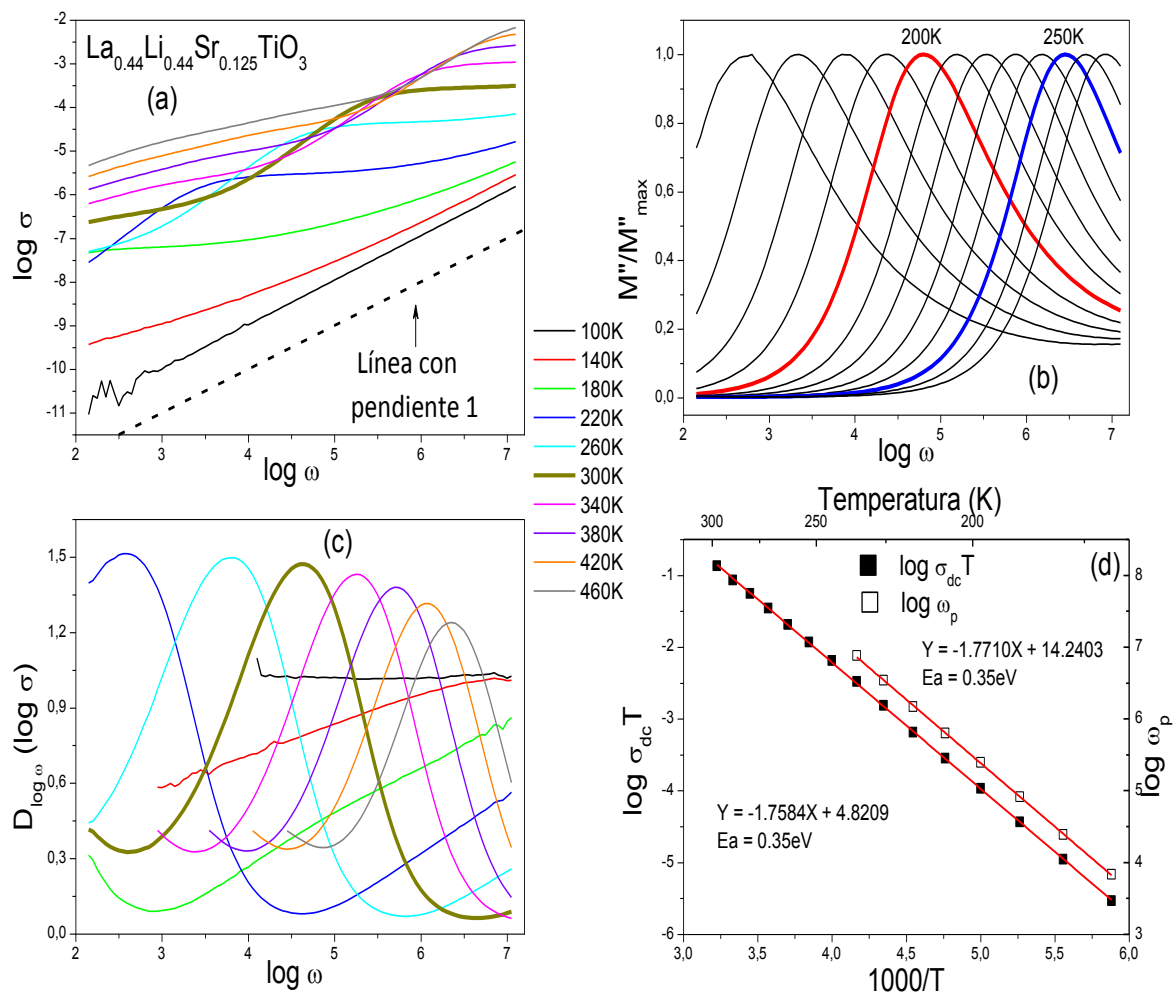


Figura 5-3. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria del Módulo y (c) la derivada de la conductividad, de la muestra  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.44}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$  con la frecuencia y la temperatura. (d) Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc} T$  y frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$ .

Una de las principales características de estas dos muestras es que no se hace necesario ampliar la ventana experimental de frecuencia para caracterizar estos materiales. Este hecho es debido a la disminución producida en la conductividad medida

a temperatura ambiente (300K) respecto a la muestra LLSTO1-047 (caídas de 0.57 y 1.4 órdenes de magnitud respectivamente).

En estas dos muestras, los valores de la energía de activación, obtenidos en el análisis de  $\sigma_{dc}$  y  $\omega_p$  con la temperatura, son similares. Sin embargo, el análisis de la conductividad con la inversa de la temperatura muestra una desviación del comportamiento Arrhenius, indicando la presencia de un segundo régimen para la conductividad a altas temperaturas en la muestra con mayor contenido en Estroncio. Esta característica no se observa en la muestra  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.44}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$ , sin embargo a partir de esto no se puede concluir que no exista tal desviación del comportamiento Arrhenius, siendo necesario ampliar la ventana experimental de frecuencias para poder medir la conductividad Bulk a temperaturas superiores a 310K. Este hecho permitiría detectar la desviación observada en los demás miembros del sistema.

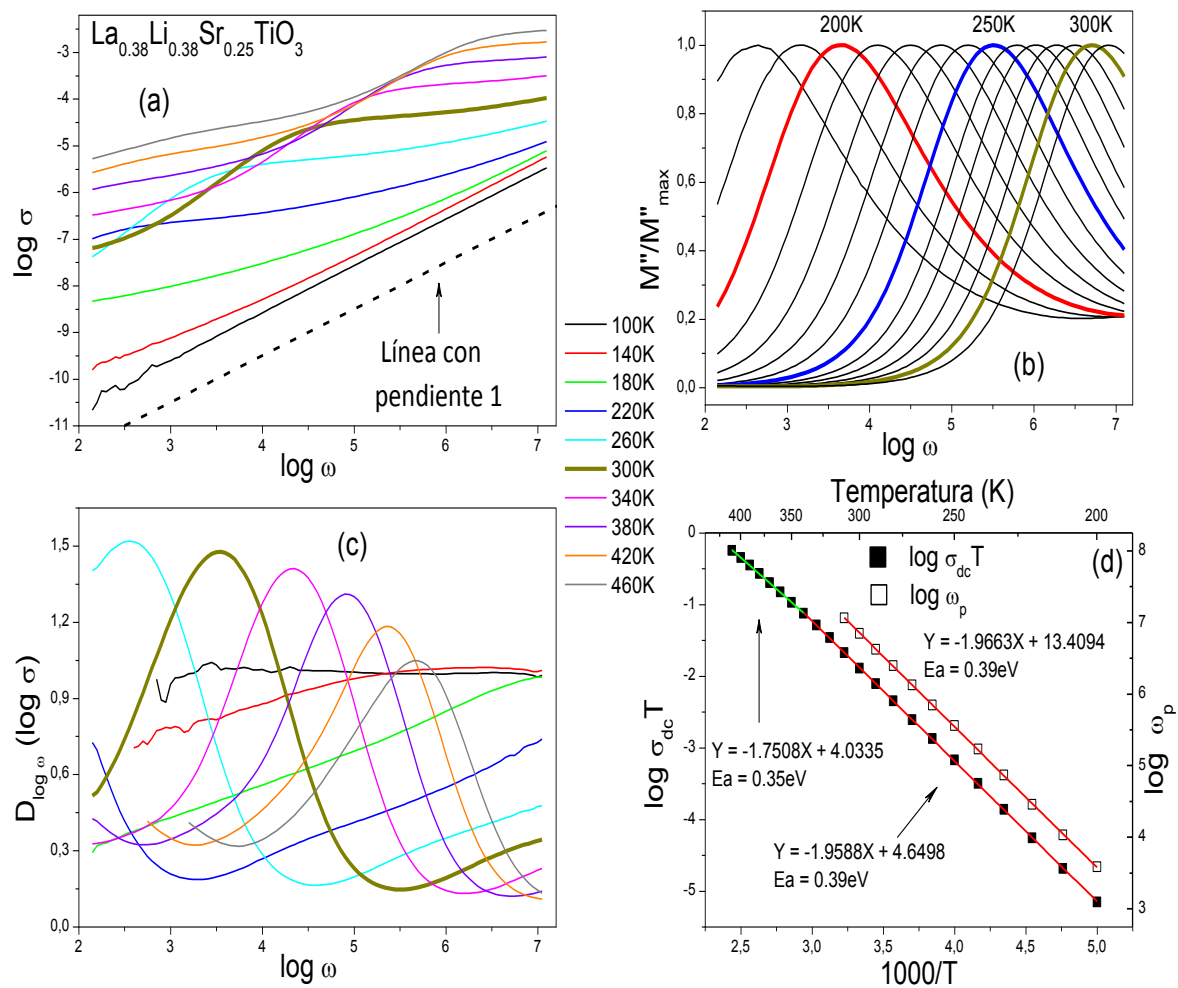


Figura 5-4. Variación de: (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria del Módulo y (c) la derivada de la conductividad de la muestra  $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$  con la frecuencia y temperatura. (d) Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc} T$  y la frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$ .

El régimen *NCL* domina claramente las medidas de baja temperatura, presentando la función derivada amplios plateaus en torno a la unidad en las Figuras 5-3c y 5-4c. Los

mínimos correspondientes a la conductividad Bulk, se aproximan más a cero en la muestra LLSTO1-044 que en LLSTO1-038, relacionándose este hecho con una mejor definición de los plateaus  $\sigma_{dc}$  en las Figuras 5-3a y 5-4a. De igual forma que en los otros dos miembros de la familia, la derivada no presenta plateaus asociados al término  $n$ .

#### 1.1.d Comparación de Resultados en LLSTO1

En todas las muestras el movimiento del ion Litio está activado térmicamente; con energías de activación,  $0.35 \text{ eV}$ , cercanas a las energías de activación reportadas a bajas temperaturas en los mejores conductores iónicos (Tabla 5-1). Una ampliación del rango de frecuencias en los mejores conductores de la serie permite mostrar la presencia de un segundo régimen, con una energía de activación menor, en la región de altas temperaturas. En el caso del material con  $x = 0.03125$ , este cambio genera una fuerte modificación en la energía de activación, pasando de  $0.35 \text{ eV}$  a  $0.25 \text{ eV}$ .

En las muestras analizadas, la energía de activación de la conductividad Bulk no cambia linealmente con la composición en la zona de bajas temperaturas; sin embargo, la energía de activación varía claramente con el contenido de Estroncio a altas temperaturas. La variación del término  $\omega_p$  se da de forma lineal para todas las concentraciones, sin cambios de pendiente a lo largo del rango de temperaturas analizado. Las energías de activación son constantes en el rango de composiciones analizadas, excepto para el miembro con mayor contenido en Estroncio, donde se observa un aumento de  $0.04 \text{ eV}$  respecto a la muestra anterior.

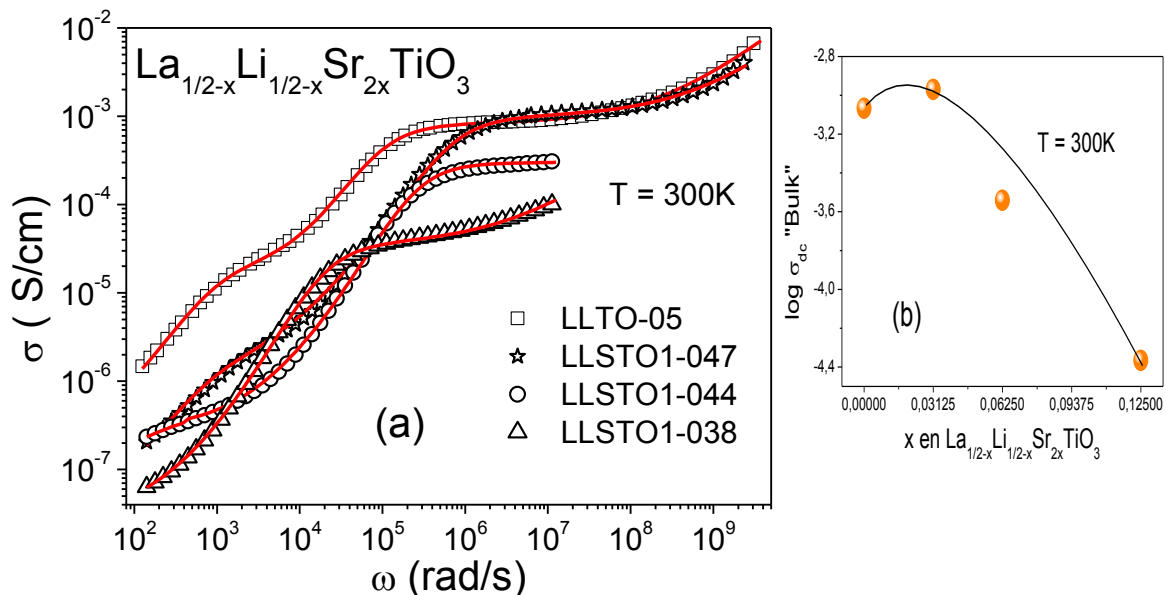


Figura 5-5. (a) Variación de la conductividad con la frecuencia en la serie  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  a  $T = 300\text{K}$ . Las líneas rojas corresponden al ajuste realizado con la expresión de Jonscher, (b) Evolución de la conductividad  $\sigma_{dc}$  en función del parámetro  $x$

$x$	$\log \sigma_{dc}$ ( $T = 300K$ )	$E_a$ (Bajas Temp.)	$E_a$ (Altas Temp.)	$E_a$ ( $\log \omega_p$ )
0	-3.0666	0.35	0.31	0.35
0.03125	-2.9695	0.35	0.25	0.35
0.0625	-3.5410	0.35	--	0.35
0.125	-4.3659	0.39	0.35	0.39

Tabla 5-1. Valores de conductividad  $\sigma_{dc}$  y energías de activación para las muestras del sistema  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$

Los valores de la conductividad dc medidos a temperatura ambiente (300K) en las muestras  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  se muestran en la Figura 5-5b. Se puede observar que la conductividad se incrementa levemente para pequeñas cantidades de Estroncio, alcanzando un máximo para contenidos de Litio cercanos a 0.47 ( $x = 0.03125$ ). Estos resultados concuerdan con los reportados previamente por Inaguma *et al.* [4].

El aumento de la conductividad detectado en la muestra con el menor contenido en Estroncio ha sido atribuido a un aumento del volumen de la celda unidad, lo que favorece la difusión del Litio en estos compuestos. El incremento observado en los factores pre-exponenciales, asociados con el desorden de las vacantes catiónicas, podría contribuir al incremento observado en la conductividad [5]; sin embargo, este aumento podría también ser debido a un aumento en la probabilidad de encontrar una posición vacía al disminuir la cantidad de portadores de carga. El posterior descenso de casi dos órdenes de magnitud encontrado en la conductividad se ha relacionado con el descenso de la concentración de portadores de carga y el bloqueo de caminos de conducción debido a la ocupación de los sitios A con Estroncio.

## 1.2 Estudio del sistema $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2)

El segundo sistema estudiado LLSTO2 se basa en la sustitución de 1La por 1Sr + 1Li [6]. En este caso, todas las muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  estudiadas presentan un comportamiento similar. En este apartado se llevara a cabo el estudio de las propiedades eléctricas en cuatro de las siete muestras preparadas. En este grupo se incluye la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$ ; analizada en la sección 3.1 del capítulo IV.

### 1.2.a Muestra $\text{La}_{0.63}\text{Li}_{0.042}\text{Sr}_{0.042}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-063)

El estudio de la parte real de la conductividad de  $\text{La}_{0.63}\text{Li}_{0.042}\text{Sr}_{0.042}\text{TiO}_3$  con la frecuencia es llevado a cabo en la Figura 5-6a. En esta figura se observa el plateau adscrito a la contribución Bulk, que se mantiene presente en un amplio rango de temperaturas. El descenso de la conductividad observado a las temperaturas más elevadas ha sido asociado al bloqueo de la conductividad Bulk en la frontera de grano. En la zona de bajas temperaturas se observa de nuevo el régimen *NCL*, reportado en otros sistemas estudiados (pendiente cercana a 1) [7].



La variación de la parte imaginaria del Módulo en función de la frecuencia muestra de nuevo la presencia de máximos asimétricos. El comportamiento de  $\sigma_{dc}$  y de  $\omega_p$  están activados térmicamente con energías de activación similares. Aunque la conductividad Bulk presenta una desviación del comportamiento Arrhenius, esta característica no se hace presente en el estudio de la variación de  $\omega_p$  en el rango de temperaturas analizado.

La caracterización eléctrica de sólidos iónicos sugiere que la movilidad de los portadores de carga a bajas temperaturas tiene un origen diferente de la movilidad de estos a altas temperaturas [8]. El origen del NCL, aunque todavía no esté claro, se ha atribuido principalmente a movimientos oscilatorios de los portadores que no participan en la conductividad a larga distancia, mostrando una energía de activación muy baja. El origen de la movilidad a temperaturas crecientes está sin embargo asociado a la activación del proceso de saltos que tiene una clara contribución a los procesos de difusión.

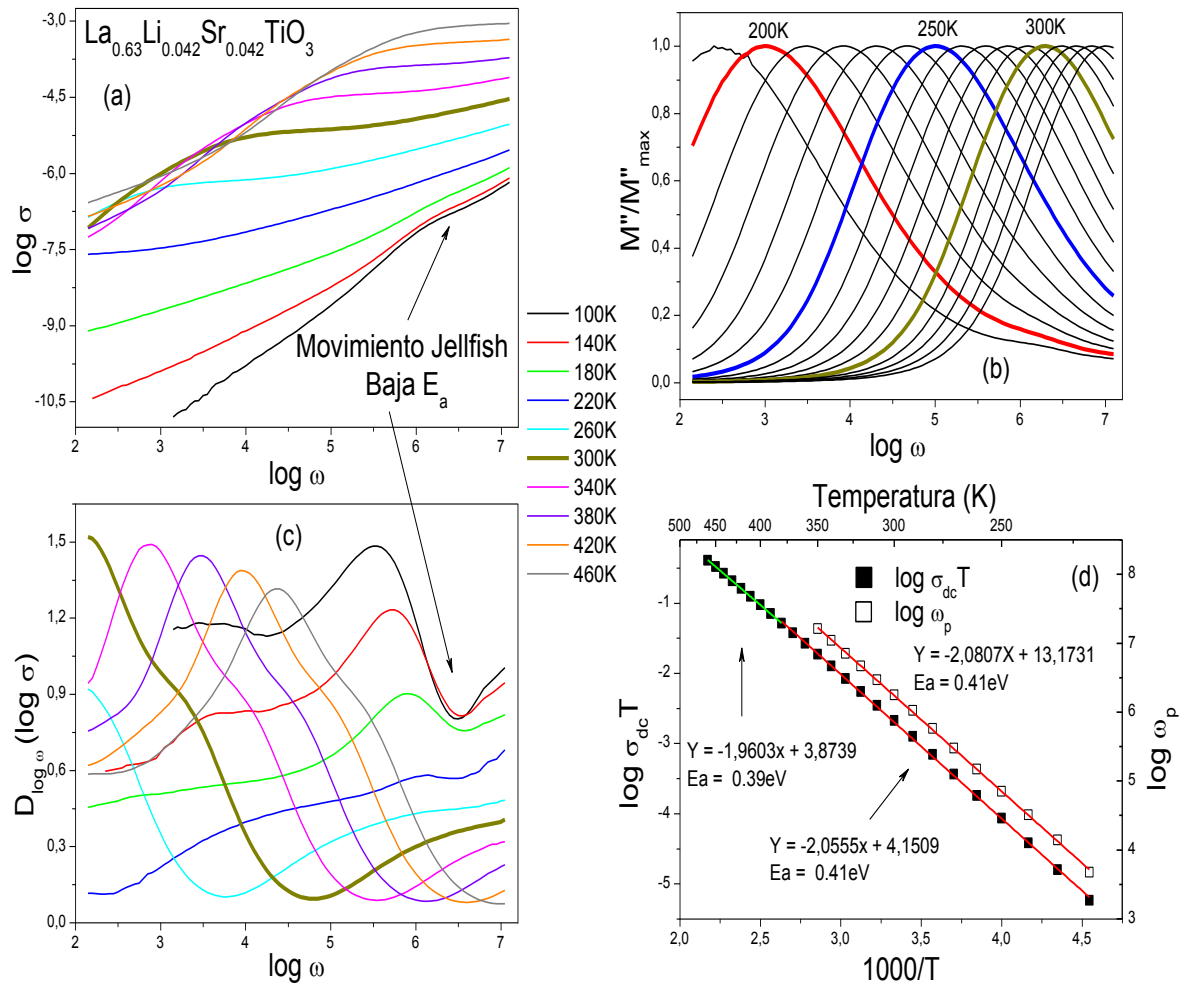


Figura 5-6. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada  $D_{\log \omega}(\log \sigma)$  de  $\text{La}_{0.63}\text{Li}_{0.042}\text{Sr}_{0.042}\text{TiO}_3$ . (d) Variación de los parámetros  $\sigma_{dc} T$  y  $\omega_p$  con  $1000/T$ .

Las dos contribuciones mencionadas en este apartado pueden estar presentes en las zonas de bajas y altas frecuencias, siendo mejor analizadas con la derivada de la

conductividad respecto de la frecuencia, al estar descritas con funciones exponenciales de exponente diferente (Figura 5-6c). Es en esta representación donde puede identificarse un nuevo fenómeno a bajas temperaturas asociado al mínimo detectado en torno a  $500\text{KHz}$  para las más bajas de las temperaturas y que puede también observarse en la variación de la conductividad con la frecuencia (Figura 5-6a). De acuerdo con H. Jain *et al.*, la relajación detectada en este rango de temperaturas estaría producida por oscilaciones colectivas de un grupo de átomos entre diferentes configuraciones, simulando el movimiento del vaivén de las medusas en el agua (“Jellfish”) [9]; característica que da nombre a este fenómeno. En este caso, las fluctuaciones serían mucho más lentas que las vibraciones atómicas [10, 11], teniendo energías de activación del orden de  $\text{meV}$ . Esta característica, propia de materiales diluidos se detectaría a bajas temperaturas y a frecuencias específicas, haciéndose menos visible a mayores temperaturas, cuando otras contribuciones tienen mayor peso en la conductividad.

Como se ha comentado, la característica principal del régimen *NCL* es que  $\varepsilon''$  es casi independiente de la frecuencia. Dado el rango de temperaturas que suele cubrir este fenómeno debería estar asociado a fenómenos de relajación dieléctrica que a alguno vinculado con el proceso de saltos. Los estudios del comportamiento eléctrico en materiales diluidos han mostrado, al igual que en nuestro caso, la existencia de relajaciones discretas del tipo “Jellfish” responsables de la presencia de máximos en la representación de  $\varepsilon''$  o de  $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . Estos máximos disminuyen al aumentar la concentración de los iones móviles, al estar estas relajaciones envueltas en una distribución más amplia que da lugar al comportamiento *NCL* habitual [10]. Este resultado evidencia la ausencia de relaciones claras en los fenómenos físicos responsables de los regímenes *UDR* y *NCL*.

### 1.2.b Muestra $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.125}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-054)

La muestra  $x = 0.125$  presenta el valor más elevado de conductividad dentro del sistema analizado. El comportamiento eléctrico de esta muestra esta caracterizado por la presencia de un plateau y de un aumento posterior de la conductividad con la frecuencia. Al contrario de los mejores conductores de la familia LLSTO1, esta no requiere la extensión de la ventana de frecuencia.

El fenómeno “Jellfish” solo se ha identificado en la concentración  $x = 0.042$ ; así que por encima de esta concentración la contribución de *NCL* es fácilmente detectada. A bajas temperaturas la conductividad de la muestra LLSTO2-054 tiende a permanecer paralela a la línea con pendiente 1 (Figura 5-7a). Sin embargo, la derivada de la conductividad de este tipo de muestras es muy diferente a las generadas en el sistema LLSTO1, al mostrar en todo el sistema analizado plateaus con valores del parámetro  $n$  comprendidos entre 0.5 y 0.6.

En el estudio de la variación de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico con la frecuencia, el paso de temperatura utilizado fue de  $10\text{K}$ , resaltándose en la Figura 5-7b distintas curvas con diferente color, rojo para  $200\text{K}$ , azul para  $250\text{K}$  y marrón para  $300\text{K}$ . Los máximos siguen presentando el habitual comportamiento asimétrico asociado a desviaciones del comportamiento ideal.

La representación tipo Arrhenius de los parámetros  $\sigma_{dc}T$  y  $\omega_p$  muestra la existencia de procesos activados térmicamente con pequeñas diferencias de  $\sim 0.01\text{eV}$  en las energías de activación. Al aumentar la temperatura, el cambio de pendiente en el comportamiento de la conductividad se hace presente en todas las muestras; presentando las mayores diferencias en las energías de activación,  $\sim 0.05\text{eV}$ , para las mayores concentraciones en Estroncio (Ver Tabla 5-2).

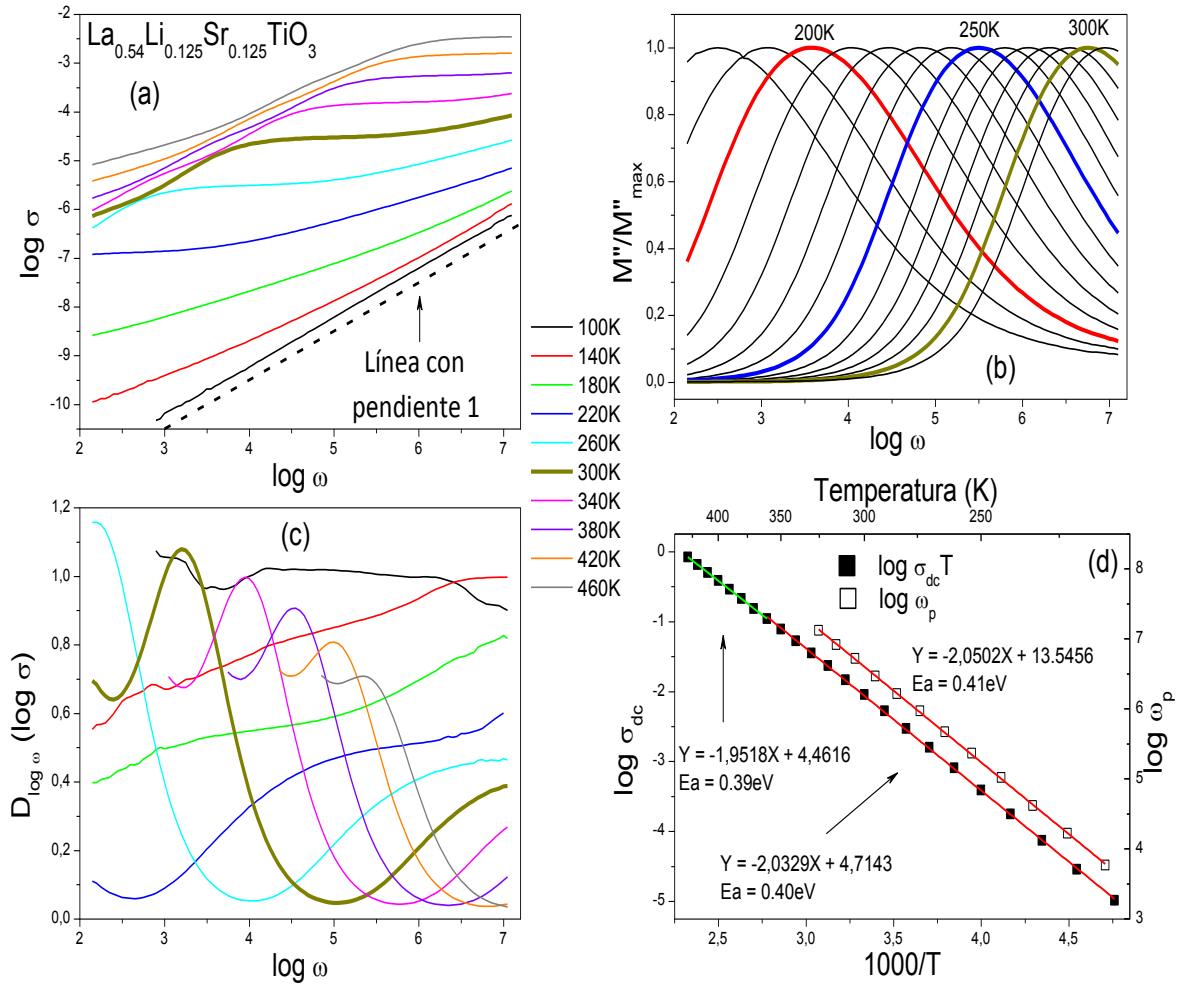
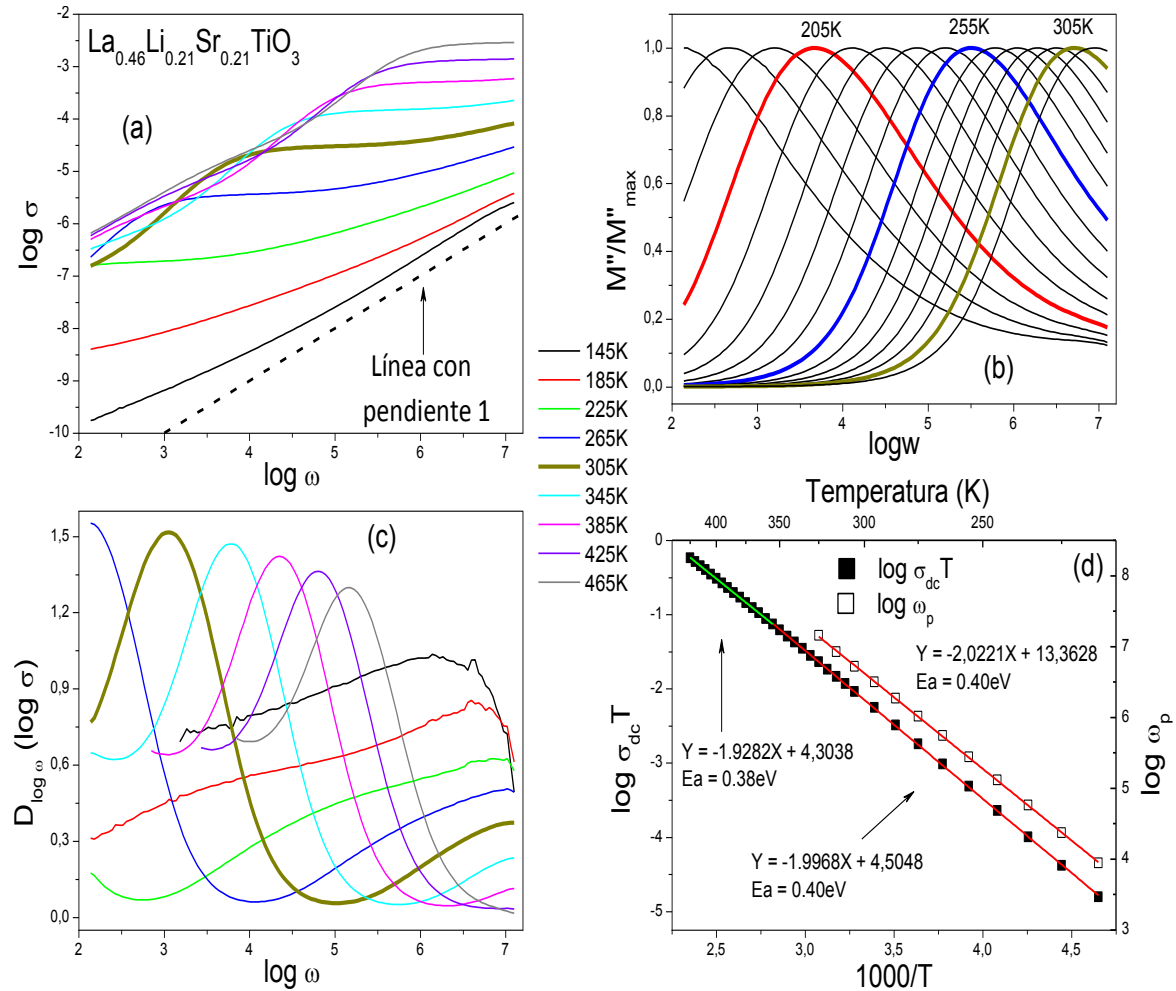


Figura 5-7. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada de la conductividad de  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.125}\text{Sr}_{0.125}\text{TiO}_3$  con la frecuencia y la temperatura. Variación de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  y de la frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$

### 1.2.c Muestras $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.21}\text{Sr}_{0.21}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-046) y $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.29}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$ (LLSTO2-038)

Las muestras LLSTO2-046 y LLSTO2-038 presentan leves diferencias en el comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia y en la variación de la parte imaginaria del Módulo. Las características detectadas en otras muestras analizadas se hacen presentes en estas dos muestras. Las funciones derivadas presentan los

mínimos correspondientes a la contribución Bulk, el plateau asociado al término  $n$  y el régimen  $NCL$ . Los términos  $\sigma_{dc}$  y  $\omega_p$  están activados térmicamente, detectándose de nuevo la presencia de dos regiones de baja y alta temperatura, con valores diferentes de energía de activación.



**Figura 5-8.** Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada de la conductividad de  $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.21}\text{Sr}_{0.21}\text{TiO}_3$  con la frecuencia y la temperatura. (d) Variación de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  y de la frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$

La muestra  $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.29}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$  se caracteriza porque sus plateaus de conductividad dc asociados a la contribución Bulk no se definen tan claramente como en las muestras con menor contenido de Estroncio, por lo cual los mínimos detectados en las funciones derivadas no están tan cerca de cero. Para la temperatura 140K, desviaciones detectadas en la variación de la conductividad (Figura 5-9a) y en la pendiente a 500 KHz, en la derivada (Figura 5-9c) podrían de nuevo corresponder a la presencia del fenómeno Jellfish identificado en la muestra con menor contenido de Litio de la serie.

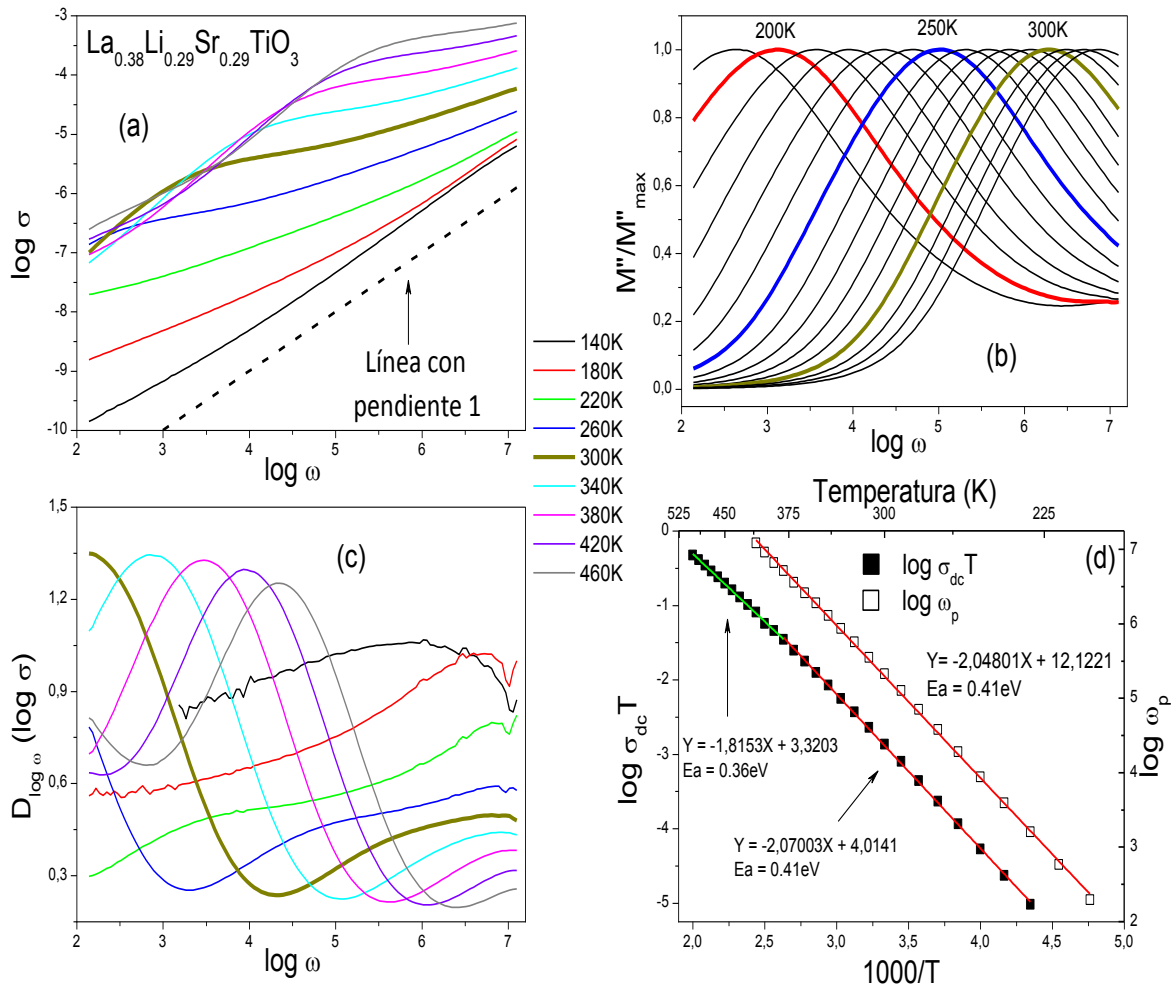


Figura 5-9. Dependencia con la Temperatura y la Frecuencia de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada. (d) Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  y  $\omega_p$  con  $1000/T$  para  $\text{La}_{0.38}\text{Li}_{0.29}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$

#### 1.2.d Comparación de Resultados en LLSTO2

El término  $n$  de la dispersión  $UDR$ , deducido a partir de plateaus bien definidos en la función derivada, muestra una variación con la temperatura similar a la determinada para la muestra LLTO-06, relacionándose esta variación con una disminución en el grado de correlación en el movimiento a largo alcance de los portadores de carga. Este hecho produce el descenso de energía de activación detectado en la conductividad al aumentar la temperatura.

Para analizar la respuesta eléctrica de las muestras se usó el circuito equivalente basado en el modelo de bloqueo propuesto por Dessemond *et al.* [12]. En el análisis de los datos experimentales se pudieron resolver las contribuciones de Bulk y de frontera de grano. La conductividad Bulk de todas las muestras (Figura 5-10a) adopta la forma extendida de la expresión de Jonscher,  $\sigma_{dc} + B(i\omega)^n$ , en la que se incluye el término  $A\omega^p$  para tener en cuenta el régimen de pérdidas constantes  $NCL$  ( $p \sim 1$ ) detectado bajas

temperaturas, ver Figura 5-7a, 5-8a y 5-9a. Este régimen produce plateaus amplios y bien definidos en torno a la unidad en la función derivada (Figuras c precedentes).

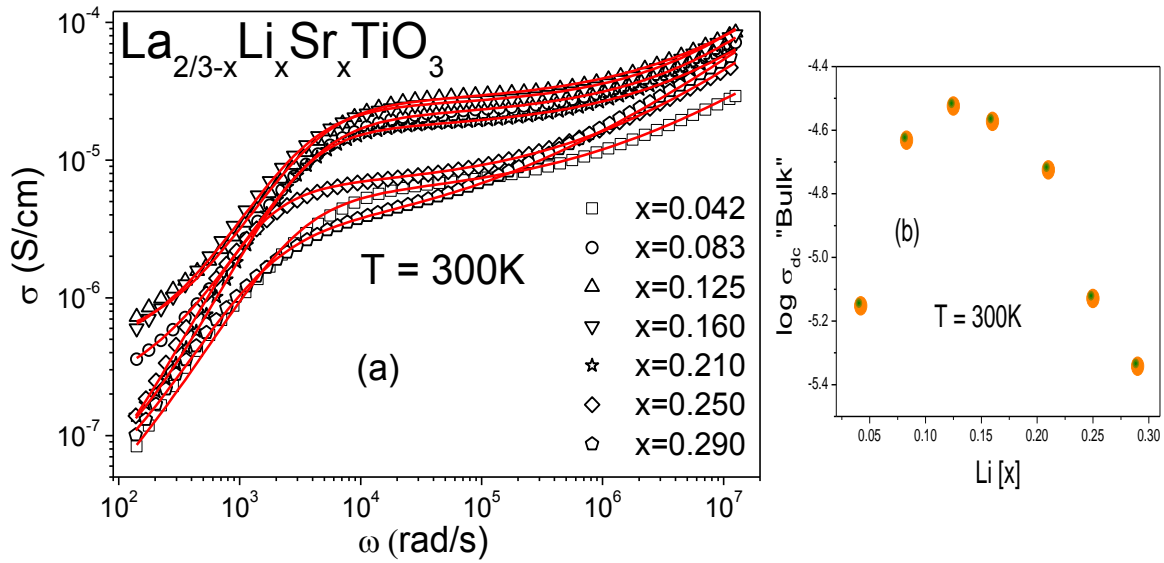


Figura 5-10. (a) Variación de la conductividad con la frecuencia en Perovskitas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  a  $T = 300\text{K}$ ; las líneas rojas corresponden al ajuste experimental realizado con la expresión de Jonscher. (b) Variación de la conductividad  $\sigma_{dc}$  con el contenido en Litio (o Estroncio) a temperatura ambiente

$(\text{Li}, \text{Sr}) [x]$	$\log \sigma_{dc}$ ( $T = 300\text{K}$ )	$E_a$ (Bajas Temp.)	$E_a$ (Altas Temp.)	$E_a (\log \omega_p)$
0.042	-5.1524	0.41	0.39	0.41
0.083	-4.6317	0.40	0.39	0.40
0.125	-4.5239	0.40	0.39	0.41
0.160	-4.5728	0.40	0.38	0.41
0.210	-4.7250	0.40	0.38	0.40
0.250	-5.1292	0.41	0.37	0.41
0.290	-5.3424	0.41	0.36	0.41

Tabla 5-2. Valores de conductividad  $\sigma_{dc}$  y Energías de Activación para las muestras del sistema  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

La máxima diferencia en conductividad a lo largo de la serie es de 0.83 órdenes de magnitud. En la Figura 5-10b se observa la variación de la conductividad  $\sigma_{dc}$  a temperatura ambiente con el contenido en Litio. El máximo de conductividad es alcanzado a composiciones intermedias,  $x \sim 0.12$ . En todos los casos el movimiento del Litio está activado térmicamente con energías de activación en torno a 0.40 eV; como en casos anteriores, la energía de activación decrece al aumentar la temperatura, indicando la presencia de movimientos correlacionados del Litio [13]. Salvo algunas excepciones ( $x = 0.125$ ,  $x = 0.16$ ) los parámetros  $\sigma_{dc}$  a bajas temperaturas y  $\omega_p$  presentan valores de energías de activación similares. En los estudios realizados por A. Morata *et al.* [14] sobre muestras enfriadas rápidamente de igual estequiometría, la conductividad Bulk es ligeramente mayor, presentando un máximo en la conductividad para contenidos de Litio cercanos a 0.25. Los valores de energía de activación reportados para este tipo de muestras son similares a los obtenidos en nuestro trabajo sobre muestras enfriadas

lentamente cuando la representación de Arrhenius se hace sobre el parámetro  $\sigma_{dc}$  en función de  $1000/T$  y no del producto  $\sigma T$ .

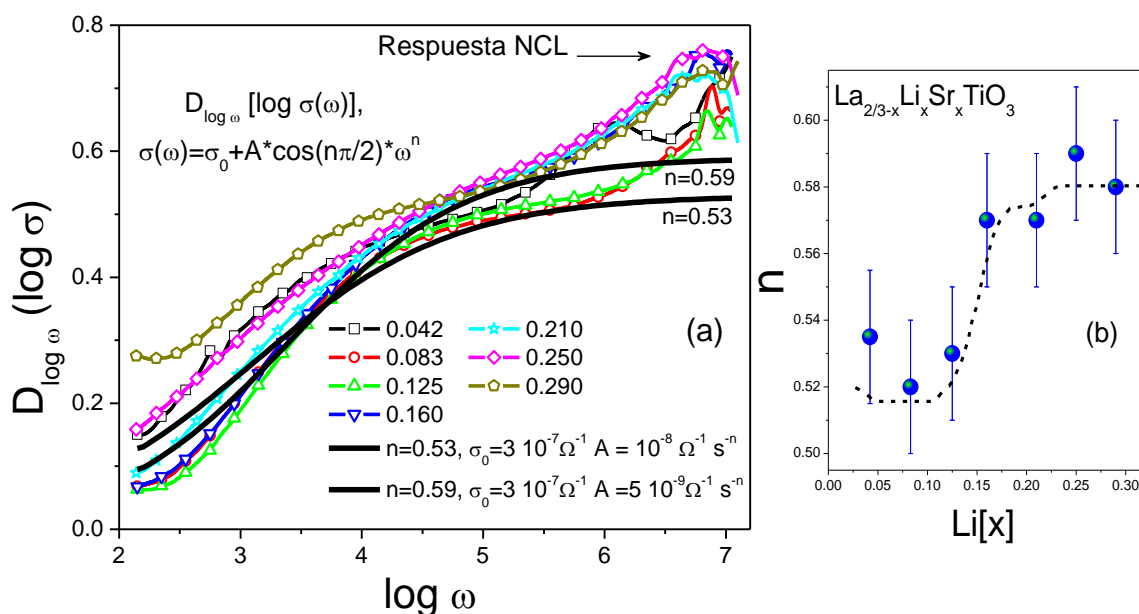


Figura 5-11. (a) Estudio de la función Derivada en muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  donde la contribución *UDR* es preponderante. (b) Variación del parámetro  $n$  con la concentración de Litio

Para determinar el valor del parámetro  $n$  en cada una de las muestras del sistema  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , se analizó la función derivada correspondiente a cada temperatura donde la contribución *UDR* es preponderante en la respuesta eléctrica. En la Figura 5-11a se puede observar que el exponente  $n$  de la contribución Bulk es cercano a 0.53 para muestras con bajo contenido en Litio ( $0.042 \leq x \leq 0.125$ ) y 0.58 para las muestras con contenidos de Litio más altos ( $0.16 \leq x \leq 0.29$ ), con una variación discontinua entre  $x = 0.125$  y  $x = 0.16$ ; ver Figura 5-11b.

La familia LLSTO2 presenta características interesantes que se abordaran en capítulos posteriores. Entre estos aspectos, destacaremos el efecto de la dilución de portadores en el régimen *NCL*; la variación de la conductividad con el contenido en Litio, y la variación de este parámetro con el contenido de Estroncio en la serie. En el segundo caso, la conductividad dc presenta un máximo en  $x = 0.125$ , el cual está desplazado a contenidos menores en Litio respecto al detectado en muestras enfriadas rápidamente desde la temperatura de síntesis, “quenchadas”.

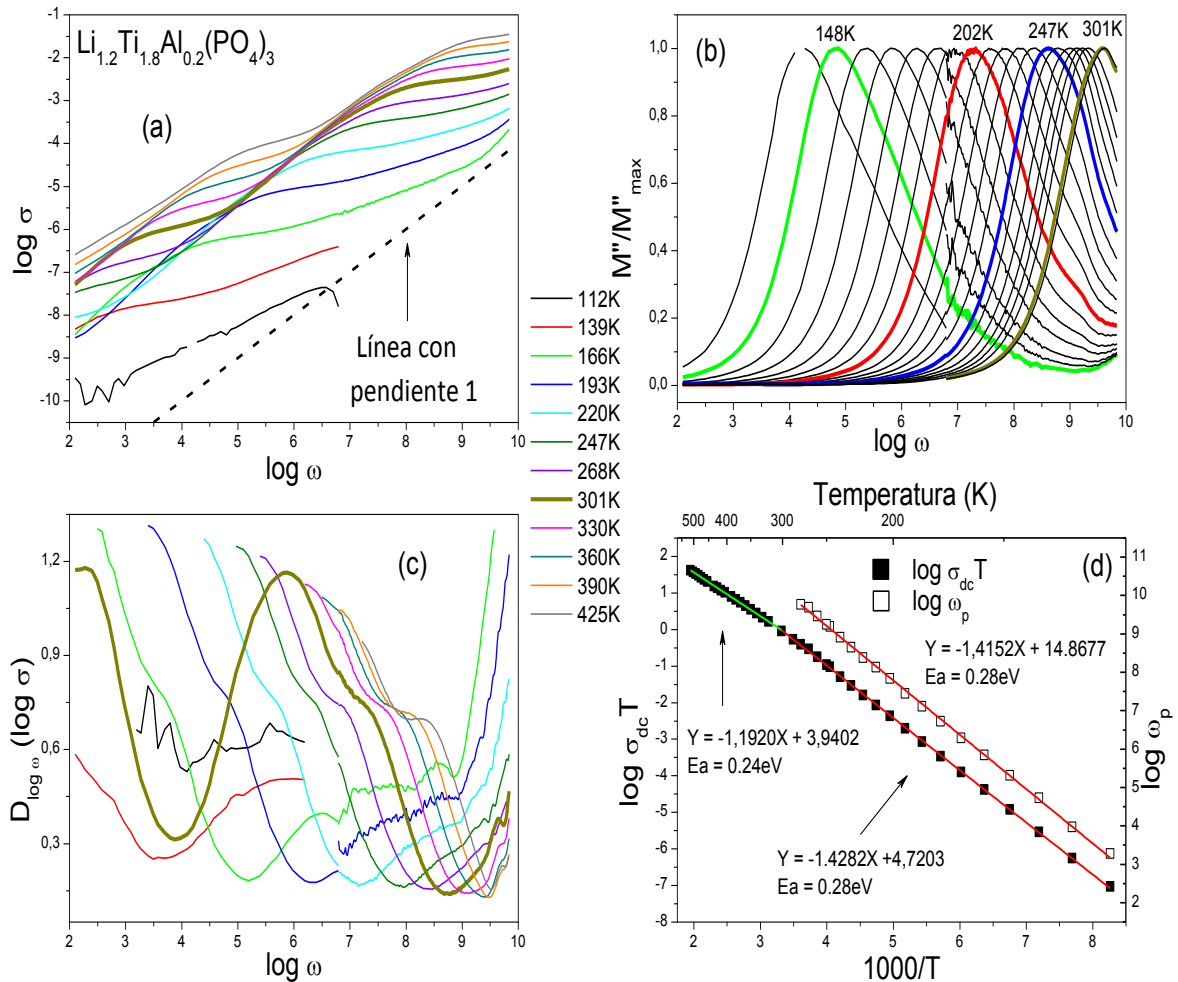
## 2. Propiedades Eléctricas en Materiales tipo NASICON

En las Figuras 5-12 y 5-14 se muestran los datos obtenidos en la caracterización eléctrica de compuestos  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con estructura tipo NASICON. En una primera etapa se abordara el estudio de la muestra  $x = 0.2$ , extendiendo para ello el rango de frecuencias como se hizo en el estudio de la muestra LLTO-06 (Sección 4 del capítulo IV).



## 2.1 Muestra $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (LTAPO-02)

Esta muestra presenta uno de los valores más elevados de conductividad reportados en la literatura ( $\sigma_{\text{Bulk}} = 5.1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  a  $T = 298\text{K}$ ) [15].



**Figura 5-12.** Variación (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada de la conductividad de  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ , con la frecuencia y temperatura. (d) Variación de la conductividad  $\sigma_{\text{dc}} T$  y de la frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$ .

La Figura 5-12a, presenta el comportamiento de la conductividad de  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  en el rango  $112\text{K} - 425\text{K}$ . Al igual que en los sistemas tipo Perovskita, se puede identificar una región correspondiente a la conductividad dc, aunque en este caso la zona no sea tan plana como en los casos anteriores. Esta figura presenta un incremento de la conductividad en la región de bajas temperaturas y altas frecuencias, a partir del cual se determinó el término  $n$ . Por otro lado, la detección de una segunda región plana, que cubre la zona de bajas frecuencia fue asociada a la contribución de la frontera de grano, la cual se puede observar para temperaturas superiores a  $220\text{K}$ .



Al centrarnos en la zona de bajas temperaturas y altas frecuencias, la dependencia potencial de la conductividad con la frecuencia no parece corresponder al régimen de pérdidas constantes. El estudio del comportamiento de la derivada muestra la existencia de un solo plateau con valores cercanos a 0.7, el cual difiere de los valores característicos del régimen de pérdidas constantes (Pendiente 1) y que se asocia al término  $n$  de la dispersión  $UDR$ . El estudio de esta variación será abordada de una manera más detallada en el capítulo VI. La dispersión de valores observado a bajas temperaturas y bajas frecuencias es debido a que los valores de impedancia medidos se hallan fuera del rango de impedancia del instrumento de medida.

Del estudio de los resultados de conductividad de la muestra LTAPO-02 (con circuitos equivalentes) se dedujo un valor  $n = 0.50 \pm 0.02$  para  $T = 139K$ , temperatura a la cual el comportamiento  $UDR$  es preponderante en la región de frecuencias  $20Hz - 1MHz$ ; además este valor concuerda con el determinado a través del criterio de la derivada para la misma temperatura. Observando el comportamiento del plateau asociado al termino  $n$  se puede concluir que este término varia con la temperatura, aproximándose a valores de  $n = 0.35$  a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento es característico de materiales que presentan elevados valores de conductividad.

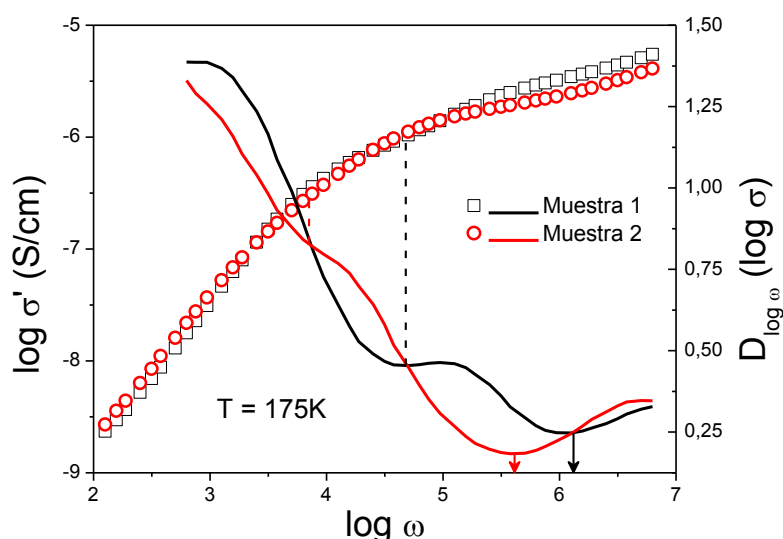


Figura 5-13. Variación de la conductividad y de la derivada de la conductividad de  $Ti_{1.8}Li_{1.2}Al_{0.2}(PO_4)_3$  con la frecuencia. En la figura se identifica una nueva contribución entre las contribuciones de Bulk y de frontera de grano.

Una característica que también muestra el grafico de la derivada de la conductividad de  $Ti_{1.8}Li_{1.2}Al_{0.2}(PO_4)_3$  (Figura 5-12c), es la presencia de una pequeña deformación a la izquierda del mínimo asociado a la conductividad Bulk. Este mínimo puede asociarse a una nueva contribución tipo Bulk que ha sido detectada para el sistema LTAPO en muestras con contenido de Aluminio iguales o superiores a  $x = 0.2$  [16].

En nuestro caso, este mínimo corresponde a un segundo plateau en la zona de altas frecuencias el cual podría corresponder a una nueva contribución Bulk asociada a dos tipos de composición en las muestras estudiadas. En una segunda muestra (correspondiente a la utilizada en este trabajo), en la que se puso especial cuidado en los

procesos de síntesis y sinterización, esta contribución disminuyó considerablemente, produciendo un claro desplazamiento de la contribución Bulk a frecuencias menores. Es de destacar que el uso de la derivada es esencial para la identificación de este tipo de contribuciones, debido principalmente a que esta es muy sensible a cambios sutiles producidos en la conductividad, los cuales no pueden ser identificados a simple vista.

Un análisis de los resultados obtenidos con el Modulo Eléctrico es presentado en la Figura 5-12b. La utilización de la expresión (4.21) permitió obtener el valor del parámetro  $\beta = 0.49 \pm 0.02$  para  $T = 139K$ , temperatura a la cual las contribuciones de altas frecuencias no tienen demasiada importancia y el comportamiento está dominado por el régimen *UDR*. De acuerdo con el planteamiento de Ngai [17], los parámetros  $\beta$  y  $n$  obtenidos para la muestra LTAPO-02 cumplen la relación  $\beta + n = 0.99 \pm 0.04$ .

Siguiendo el protocolo establecido en este análisis, se analizó la variación de los términos  $\sigma_{dc}$  y  $\omega_p$  con la temperatura, observando una variación tipo Arrhenius a partir de la cual se determinó el valor de la energía de activación. A través de los datos presentados en la Figura 5-12d, se obtuvo un valor de  $E_a = 0.28eV$ . En la zona de altas temperaturas se observó una desviación de la linealidad en los datos de conductividad, a partir de la cual pudo deducirse una segunda energía de activación,  $E_a = 0.24eV$ , que se acerca al valor determinado con *RMN* para la energía de activación microscópica [18]. El término  $\omega_p$  presenta una variación lineal en todo el rango de temperatura con una energía de activación similar a la determinada para la conductividad Bulk en la zona de bajas temperaturas. La ausencia del segundo régimen en la representación de  $\omega_p$  requiere de nuevo la utilización de un rango de frecuencias más amplio al utilizado en este estudio.

La aplicación del modelo *Coupling* (Ecuación 4.13, capítulo IV), permitió obtener la energía microscopica  $E_m = 0.14eV$ . A partir de este valor y la energía determinada a altas temperaturas se observó una disminución en el factor de correlación  $n$  hasta 0.42. Este resultado no está de acuerdo, sin embargo, con lo observado en la función derivada (Figura 5-12c) en la que este parámetro decae de forma más pronunciada llegándose a obtener un valor cercano a 0.36 para  $T = 220K$ , antes de que los efectos del uso de la línea de aire se hagan presente. Este resultado pone de manifiesto que el valor de la energía microscópica determinado con este procedimiento difiere del valor  $E_m = 0.19eV$  obtenido con la técnica *RMN* [19].

Esta discrepancia entre los valores determinados para  $E_m$  a través de las dos técnicas será abordado en el capítulo VII.

## 2.2 Muestra $Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}(PO_4)_3$ (LTAPO-04)

El comportamiento de la muestra LTAPO-04, presentado en la Figura 5-14, es muy similar al obtenido en la muestra LTAPO-02. En este caso, la variación de la conductividad con la frecuencia presenta dos plateaus muy definidos que están asociados con la frontera de grano y con la conductividad Bulk  $\sigma_{dc}$ . Un estudio de la variación de la conductividad y de la derivada de la conductividad en función de la frecuencia mostró de nuevo la ausencia del régimen *NCL*, detectándose a bajas temperaturas en la función

derivada un plateau en torno a 0.7, que está asociado con el valor  $n$  del término dispersivo  $UDR$ .

En este sistema se evidencia la ausencia de la contribución que anteriormente se había identificado entre las contribuciones Bulk y la frontera de grano; en este caso la transición (Figura 5-14c) entre el mínimo asociado al Bulk y la dispersión de la frontera de grano transcurre suavemente en la función derivada, sin ninguna alteración que evidencie la presencia de dicha contribución.

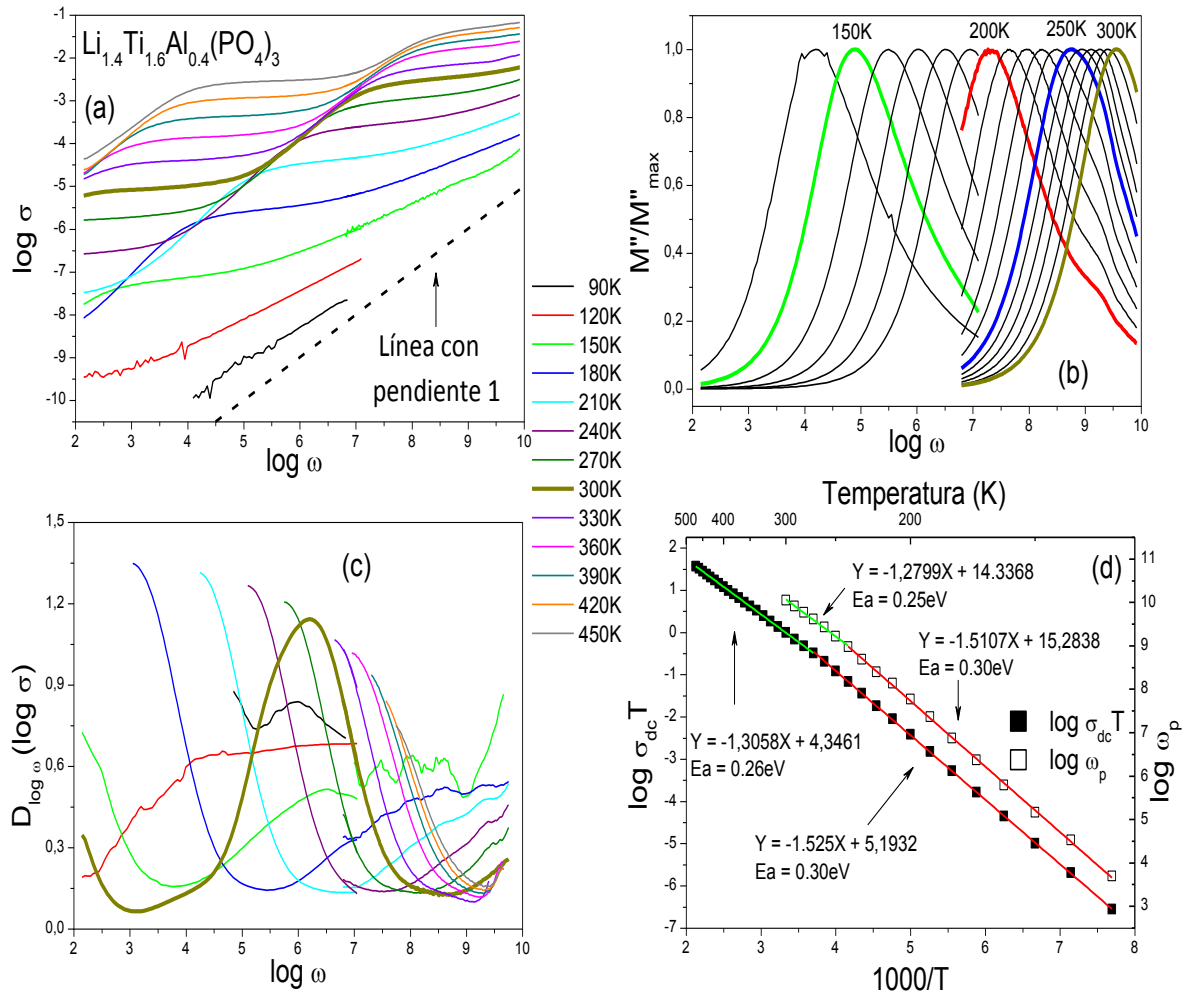


Figura 5-14. Variación de (a) la parte real de la conductividad, (b) la parte imaginaria normalizada del Módulo y (c) la derivada de la conductividad de  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ , con la frecuencia y la temperatura. (d) Dependencia de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  y de la frecuencia  $\omega_p$  con  $1000/T$

La variación de los parámetros  $\sigma_{dc}$  y  $\omega_p$  con la inversa de la temperatura es dada en la Figura 5-14d, mostrándose que ambos términos son activados con la misma energía de activación. Al aumentar la ventana de frecuencia se pudo observar un cambio de pendiente en la conductividad, el cual corresponde a una variación en la energía de activación de  $0.04\text{ eV}$ , similar al experimentado por la muestra LTAPO-02. A diferencia de la muestra  $x = 0.2$  la dispersión del parámetro  $\omega_p$  presenta un segundo régimen a altas

temperaturas, en el que la energía de activación es cercana a la obtenida a partir de los datos de conductividad.

### 3. Difusión en Conductores Iónicos Rápidos. Técnica RMN-PFG

El estudio de la variación del Coeficiente de Difusión del Litio con la temperatura fue llevado a cabo con la técnica de gradiente de campo pulsado (PFG) en los mejores conductores de las familias LLTO y LTAPO. La determinación de los Coeficientes de Difusión se basa en el descenso producido en la intensidad de la señal RMN al aumentar el gradiente de campo magnético aplicado. Esta técnica se basa en la detección de la señal de eco, producida después de aplicar las secuencias de tipo  $\pi/2 - \pi$  o  $\pi/2 - (\pi/2 - \pi/2)$  (Ver Sección 2.2.e del Capítulo 2). En el último caso, la aplicación de gradientes de pulso se lleva a cabo entre los pulsos  $\pi/2$  de la secuencia. En esta secuencia, se fijaron unas condiciones estándar para la medida de los Coeficientes de Difusión (duración del pulso  $\delta = 2ms$  y separación entre pulsos  $\Delta = 20ms$ ).

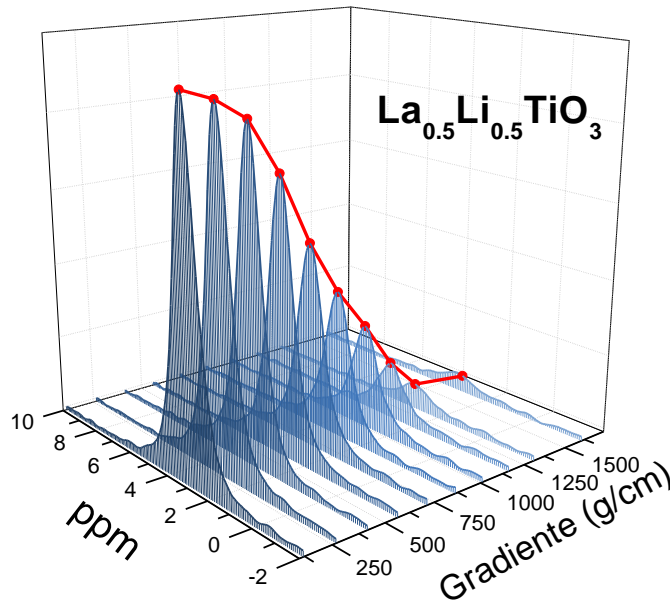


Figura 5-15. Atenuación de la intensidad del eco estimulado en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  y obtención del perfil para la determinación del Coeficiente de Difusión

Del estudio de la variación de la intensidad de la señal obtenida para distintos valores de gradiente de campo,  $g$ , puede obtenerse el valor del Coeficiente de Difusión del Litio para cada temperatura. Para ello, se procede al ajuste de los valores experimentales en función de los valores de gradiente de campo aplicados (Figura 5-16) [20]. De un modo general, los valores de la intensidad de la señal de eco verifican la relación [20]:

$$\frac{A^*(\tau_1 + \tau_2)}{A(\tau_1 + \tau_2)} = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) \quad (5.1)$$

donde  $\gamma$  corresponde a la constante giromagnética (en el caso de Litio-7 tiene un valor de  $2\pi * 1655 \text{ Hz/gauss}$ ),  $g$  es el pulso de gradiente aplicado y  $D$  el Coeficiente de Difusión

[21]. De modo general la determinación de Coeficientes de Difusión pequeños requiere la aplicación de pulsos de gradiente intensos.

En la Figura 5-16 se representa la atenuación de las intensidades *RMN* en función de los gradientes de campo utilizados, a partir de la cual pudo obtenerse el valor del Coeficiente de Difusión a distintas temperaturas en muestras con estructura tipo Perovskita y NASICON. De un modo general, se observa que la atenuación de la señal del eco en la muestra LTAPO-02 es mayor que la de las otras muestras analizadas, pudiendo concluir que el Coeficiente de Difusión es mayor en esta muestra y que en muestras LLTO es mayor para LLTO-06. En esta figura se da el ajuste obtenido por el método de mínimos cuadrados de los datos experimentales en las distintas muestras. Los valores de los Coeficientes de Difusión obtenidos a  $T = 302K$  son dados en la Tabla 5-3.

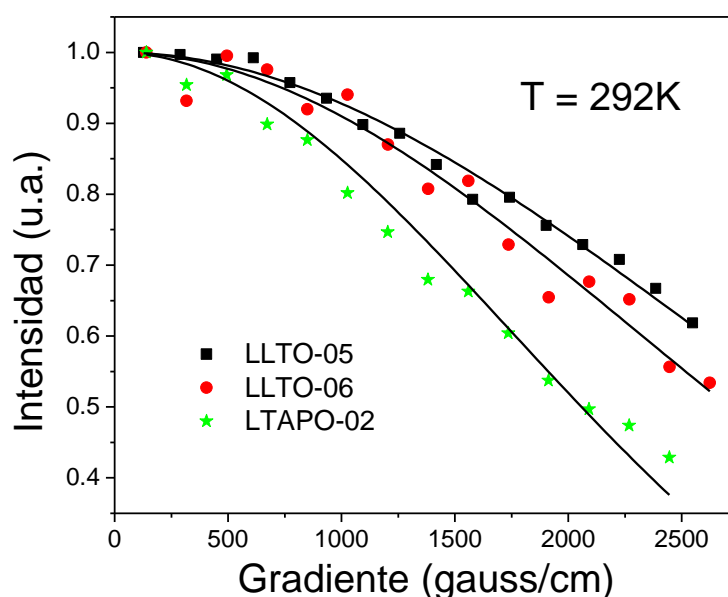


Figura 5-16. Atenuación de la Amplitud del eco, en función del gradiente aplicado, en cada una de las muestras analizadas. Las líneas representan el mejor ajuste logrado por mínimos cuadrados

Muestra	Coeficiente de Difusión ( $m^2/seg$ )
$La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$	$9.7 \times 10^{-13}$
$La_{0.6}Li_{0.2}TiO_3$	$1.26 \times 10^{-12}$
$Li_{1.2}Ti_{1.8}Al_{0.2}(PO_4)_3$	$2.42 \times 10^{-12}$

Tabla 5-3. Coeficientes de Difusión determinados en muestras representativas tipo Perovskita y NASICON a  $T = 302K$ .

En esta tabla se observa que el Coeficiente de Difusión es mayor en la muestra LTAPO-02 que en LLTO-06 y en esta mayor que en LLTO-05. En un capítulo posterior se relacionarán estos valores con los deducidos a partir del valor del máximo del inverso del tiempo de relajación espín-red ( $1/T_1$ ). De un modo general, se observara que el máximo de  $T_1^{-1}$  está desplazado a menores temperaturas en LLTO-06 que en LLTO-05, lo cual es una evidencia de la mayor movilidad en la Perovskita con menor contenido de Litio; concepto que está en buen acuerdo con los resultados del Coeficiente de Difusión.

En la medida de los Coeficientes de Difusión, la intensidad de la señal detectada varía con la intensidad de los gradientes aplicados. Sin embargo, de acuerdo a la relación (5.1), otros parámetros tal como la duración del pulso ( $\delta$ ) o la separación entre pulsos ( $\Delta$ ) podrían afectar las medidas realizadas. En nuestro caso, la selección de los valores  $\delta$  y  $\Delta$  afecta levemente los valores del Coeficiente de Difusión. De acuerdo con este hecho, la elección de los valores,  $\delta = 2ms$ ,  $\Delta = 20ms$ , estuvo dirigida a la obtención de la mayor variación de intensidad en las representaciones de la Figura 5-1.

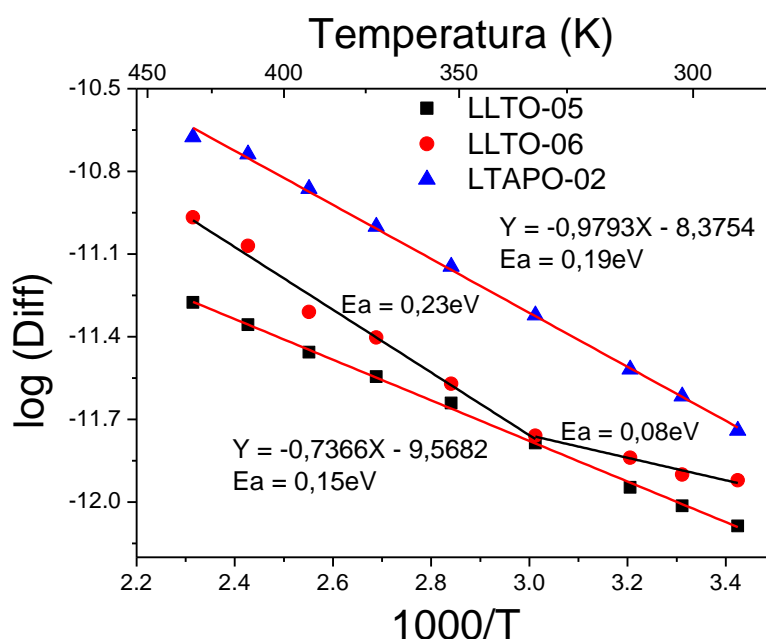


Figura 5-17. Variación de los Coeficientes de Difusión con la temperatura en las muestras LLTO-05, LLTO-06 y LTAPO-02

La variación del Coeficiente de Difusión con el inverso de la Temperatura es analizada en la Figura 5-17. En ella se puede observar que los coeficientes de difusión están activados térmicamente, presentando un valor de energía de activación mayor en la muestra con estructura tipo NASICON que en muestras tipo Perovskita, obteniéndose una diferencia de 0.4 órdenes de magnitud entre los Coeficientes de Difusión de LTAPO-02 y LLTO-05.

Los valores de energía de activación deducidos con la técnica de *PFG-RMN* pueden compararse con los valores de la energía microscópica,  $E_m$ , determinados por *IS* a través de la variación del término  $\sigma_{dc}T$  (Figura 5-1) y la relación  $E_m = (1 - n)E_\sigma$ . El valor  $0.15eV$ , obtenido para la muestra con estructura tipo Perovskita LLTO-05 es similar en las dos técnicas. Sin embargo, en el caso de la muestra LTAPO-02 los resultados difieren en  $0.05eV$ ; obteniéndose por *PFG-RMN* una energía de  $0.19eV$  y por *IS* un valor de  $0.14eV$ .

El comportamiento de los datos en LLTO-06 difiere del observado en las muestras LLTO-05 y LTAPO-02. En LLTO-06, la variación del Coeficiente de Difusión muestra la presencia de dos regímenes con diferente pendiente. Las energías determinadas para los dos tramos son muy diferentes; sin embargo el promedio de estos valores es cercano a  $0.155eV$ , el cual corresponde con la energía microscópica determinada por medio de *IS*. Este hecho lleva a pensar que los valores determinados por *IS* son un promedio de dos

mecanismos de relajación diferentes, probablemente asociados a la movilidad del Litio en los planos *ab* y a lo largo del eje *c*. En el primer caso la movilidad del Litio esta favorecida por la presencia de vacantes en un tipo de planos; en el segundo caso la movilidad es difícil al tener que atravesar el Litio planos con un contenido de vacantes bajo.

Un análisis más detallado de los datos obtenidos con las técnicas *RMN* e *IS*, permite estimar de forma cuantitativa la concentración de portadores *N*. Para ello, se han comparado los valores de la conductividad  $\sigma_{dc}$  y del Coeficiente de Difusión obtenidos a temperatura ambiente. A partir de la ecuación (4.6) dada en el capítulo IV se pueden obtener las relaciones siguientes:

$$D = \sigma_{dc} k_B T / N q^2 \rightarrow N = \sigma_{dc} k_B T / D q^2$$

donde *q* representa la carga de los iones Litio, *k<sub>B</sub>* es la constante de Boltzman y *T* es la temperatura a la cual se determinan los valores del coeficiente de Difusión y la conductividad  $\sigma_{dc}$ . Los valores *N* obtenidos en esta comparación son dados en la Tabla 5-4.

<i>Muestra</i>	<i>Densidad de Portadores de Carga (mol/cm<sup>3</sup>)</i>
La <sub>0.5</sub> Li <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	1.43 x 10 <sup>22</sup>
La <sub>0.6</sub> Li <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub>	2.51 x 10 <sup>21</sup>
Li <sub>1.2</sub> Ti <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.96 x 10 <sup>22</sup>

*Tabla 5-4.* Densidad de Portadores de Carga determinados en muestras con estructura tipo Perovskita y NASICON a temperatura ambiente

Un análisis de los valores obtenidos con las dos técnicas será llevado a cabo en el capítulo VII.

## Referencias

- [1] M.E. Sotomayor, A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, *Ceramics International* 39 (2013) 9619-9626
- [2] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S.V. Polyanetskaya, Y.I. Gornikov, *Inorganic Materials* 23 (1987) 412
- [3] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Communications* 86 (1993) 689-693
- [4] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 196-202
- [5] G.X. Wang, P. Yao, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 4289-4291
- [6] W. Bucheli, T. Durán, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838
- [7] C. Leon, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, *Physical Review Letters* 86 (2001) 1279-1282
- [8] H. Jain, *Frontiers in Materials Physics Vol. 1* (2002) Editor D. Chakravarty, Allied Publishers, New Delhi
- [9] H. Jain, *Metals, Materials and Processes* 11 (1999) 317
- [10] A. S. Nowick, B.S. Lim, *Physical Review B* 63 (2001) 184115
- [11] H. Jain, S. Krishnaswami, O. Kanert, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 1017-1023
- [12] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Applied Physics A* 57 (1993) 57-60
- [13] R. Jiménez, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1362-1371
- [14] A. Morata, S. García, M. Alario, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 363-367
- [15] K. Arbi, M.G. Lazarraga, D. Ben Hassen Chehimi, M. Ayadi-Trabelsi, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 255-262
- [16] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1091-1097
- [17] K.L. Ngai, *Physical Review B* 48 (1993) 13481-13485
- [18] K. Arbi, J.M. Rojo, J. Sanz, *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 4215-4218
- [19] K. Arbi, M. Tabellout, M.G. Lazarraga, J.M. Rojo, J. Sanz, *Physical Review B* 72 (2005) 094302
- [20] W.S. Price, *Concepts in Magnetic Resonance* 9 (1997) 299-336
- [21] W.S. Price, *Concepts in Magnetic Resonance* 10 (1998) 197-237



## Capítulo VI: Fenómeno de Pérdidas Constantes

En este capítulo se comparan los resultados obtenidos mediante Conductividad de Banda Ancha y Resonancia Magnética Nuclear sobre compuestos con estructura tipo Perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  (LLTO-05) y  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  (LLTO-06) y con estructura tipo NASICON  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO-02) y  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO-04), los cuales presentan conductividades iónicas cercanas a  $10^{-3}\text{S/cm}$  a temperatura ambiente ( $300\text{K}$ ).

En este análisis se detectaron importantes diferencias en el régimen *NCL* “Nearly Constant Loss” (bajas temperaturas y altas frecuencias) en las dos familias estudiadas. En Perovskitas, los movimientos locales de Litio producidos en el interior de la celda unidad son responsables del régimen *NCL* detectado a bajas temperaturas; sin embargo, en el caso de los compuestos tipo NASICON, este régimen queda por debajo de la sensibilidad del sistema de medida. Estas diferencias serán atribuidas a desviaciones de la simetría ideal, responsables del giro de los octaedros y de la distorsión de las ventanas cuadradas que conectan cavidades continuas a lo largo de los caminos de conducción. El análisis desarrollado en este capítulo muestra que la existencia de movimientos locales producidos a bajas temperaturas que dan lugar al *NCL* no son necesarios para obtener elevados valores de conductividad continua a mayores temperaturas.

### 1. Antecedentes y estudio del régimen *NCL*

Como se ha comentado anteriormente, existe un elevado interés sobre conductores iónicos que puedan ser utilizados como electrolitos sólidos en baterías recargables y celdas de combustible. Este interés justifica el gran esfuerzo desarrollado por entender el transporte de iones Litio en materiales. A pesar del esfuerzo realizado, el estudio de los mecanismos de transporte en conductores iónicos tiene todavía muchos aspectos que deben ser investigados.

El análisis de la variación de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia es un tema de estudio frecuente en trabajos posteriores al publicado por A.K. Jonscher [1, 2]; en el que se acuñó el término *UDR* (“*Universal Dielectric Response*”) para designar la Respuesta Dieléctrica en conductores. Esta respuesta se encuentra presente en conductores en los que los iones se mueven mediante saltos entre posiciones equivalentes (“hopping”), dando lugar a variaciones de tipo exponencial con exponentes bien definidos. La representación del logaritmo de la conductividad “ $\log \sigma$ ” frente al logaritmo de la frecuencia “ $\log \omega$ ” presenta una parte constante *DC* y una parte variable *AC* característica de este tipo de materiales.

A temperaturas suficientemente bajas se ha identificado un nuevo fenómeno que se caracteriza por una dependencia lineal o casi lineal con la frecuencia y una débil variación con la temperatura [3]. Este nuevo régimen, denominado de Perdidas Casi Constantes (*NCL* “*Nearly Constant Loss*”), fue descrito por primera vez por Nowick *et al.* en 1981 [4] y ha sido detectado en un amplio rango de frecuencias, *mHz* – *GHz*; en un gran número de materiales. Este hecho ha llevado a ciertos autores a considerar la respuesta *NCL* como una “nueva universalidad”; sin embargo, no todos los autores comparten esta idea [5].

La simultanea presencia de los regímenes *UDR* y *NCL* hace del estudio de posibles relaciones entre los dos regímenes un interesante tópico en electrolitos sólidos. Ciertos autores creen que no existe una relación entre los dos regímenes [6, 7, 8, 9]; pero otros encuentran necesaria una correlación entre las dos contribuciones [10, 11]. Por otra parte, la representación de la relación  $\sigma'(\omega)/\sigma'_{dc}$  vs  $\omega/\sigma'_{dc} * T$ , permite el trazado de curvas “master” que reproducen tanto el régimen *UDR* como *NCL* [12]. Por otro lado, ciertas contradicciones detectadas en este análisis podrían derivarse de la existencia de dos contribuciones al régimen *NCL*: una adscrita a la conductividad iónica y otra adscrita a la polarización de red, visible en materiales de baja conductividad [6]. Esta segunda contribución es habitualmente observada en materiales de naturaleza relaxor-ferroeléctricos en los que es detectada una fuerte contribución *NCL* [13].

En conductores iónicos, la transición del régimen *NCL* a *UDR* ha atraído especial atención, al haber encontrado que la frecuencia de cruce se encuentra térmicamente activada con una energía de activación menor a la de la conductividad dc [14]. Esta energía de activación ha sido adscrita a la barrera de potencial que los iones tienen que superar para abandonar los sitios estructurales. Esta observación sugiere que la respuesta *UDR* es una consecuencia del régimen *NCL* a mayores temperaturas [15]. Una alternativa a este modelo se basa en la coexistencia de las dos contribuciones, que explicaría el proceso de conducción propuesto por ciertos autores [16]. Este tema ha reavivado la discusión sobre el origen del *NCL* y sobre su posible relación con el régimen *UDR*.

Por otro lado, es interesante analizar los modelos físicos utilizados para describir la conductividad iónica en sistemas desordenados. En la actualidad, se asume que la descripción del régimen *UDR* con un único exponente  $n$  es difícil. Los modelos de barrera aleatoria “*Random Barrier*” propuesto por J.C. Dyre [17] y *MIGRATION* [18] propuesto por K. Funke, predicen que el exponente  $n$  aumenta hasta uno al aumentar la frecuencia. Sin embargo, parece difícil que estos modelos por si solos puedan reproducir el comportamiento *NCL* observado en distintos materiales. En pocos casos una sola contribución es capaz de explicar los datos experimentales, siendo necesario por lo general incorporar la contribución *NCL* en paralelo a la respuesta *UDR*.

Por otro lado, el modelo *Coupling* propuesto por K.L. Ngai [19] introduce cambios de pendiente en la conductividad, al tener en cuenta la frecuencia de intento  $\omega_p$  y el límite de altas frecuencias. Por otro lado, la asociación en serie de *NCL* a *UDR* solo puede ser considerada como una primera aproximación [20]. Macdonald ha reportado los mejores ajustes con expresiones en las que se consideran asociaciones de circuitos en paralelo. La ausencia de una expresión explícita que describa la asociación de los comportamientos

*UDR* y *NCL* hace que la “*Función Extendida de Jonscher*” [1] pueda ser usada para describir la conductividad en ajustes no lineales complejos por mínimos cuadrados (*CNLS* “*Complex Non-linear Least Square*”).

Si suponemos que existe, como hemos comentado anteriormente, dos posibles tipos de *NCL*, en principio es posible imaginar que el *NCL* relacionado con la conductividad iónica resulte de la interacción de los iones con la red, la cual produciría el acoplamiento de las vibraciones de los iones con los dipolos del interior del sólido. Por otro lado, el comportamiento *NCL* ha sido observado en una amplia gama de materiales como líquidos, vidrios y sólidos cristalinos [21, 22]; lo que hace pensar en la existencia de una respuesta universal tipo *NCL* para todos los materiales analizados. Este hecho hace que la relación entre los regímenes *UDR* y *NCL* siga siendo una pregunta abierta en conductores iónicos sólidos.

## 2. Caracterización Eléctrica AC en Sistemas tipo Perovskita y NASICON

En muestras policristalinas la contribución de la frontera de grano reduce la ventana de frecuencia, limitando la detección del plateau correspondiente a la conductividad  $\sigma_{dc Bulk}$ . Esta restricción es más exigente cuando se analiza la dispersión de la conductividad en conductores iónicos rápidos.

La variación de la parte real de la conductividad con la frecuencia es dada en la Figura 6-1 para las muestras LLTO-05, LLTO-06, LTAPO-02 y LTAPO-04. En todos los casos, ha sido incluida una línea recta con pendiente 1 para llevar a cabo el análisis mencionado. En los rangos de frecuencia y temperatura analizados, los “plateaus” correspondientes al bloqueo de la conductividad en la frontera de grano y a la conductividad intrínseca del material son seguidos por un incremento de la conductividad con la frecuencia. El incremento del rango de frecuencia ha permitido un mejor análisis de la respuesta eléctrica de los materiales.

En la Figura 6-1 se incluyen también los resultados obtenidos con la técnica de Espectroscopia de Terahertzios en el rango de temperaturas 100K – 450K, con un paso de 50K.

En la región de bajas temperaturas de la Perovskita LLTO-05, la dispersión de la conductividad alcanza una pendiente cercana a uno. A mayores temperaturas y menores frecuencias es observado el régimen *UDR*. A 174K se puede observar la transición del régimen *UDR* a *NCL*. Con el fin de resaltar las distintas contribuciones a la conductividad, se ha procedido a analizar la derivada matemática de  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  [23, 24].

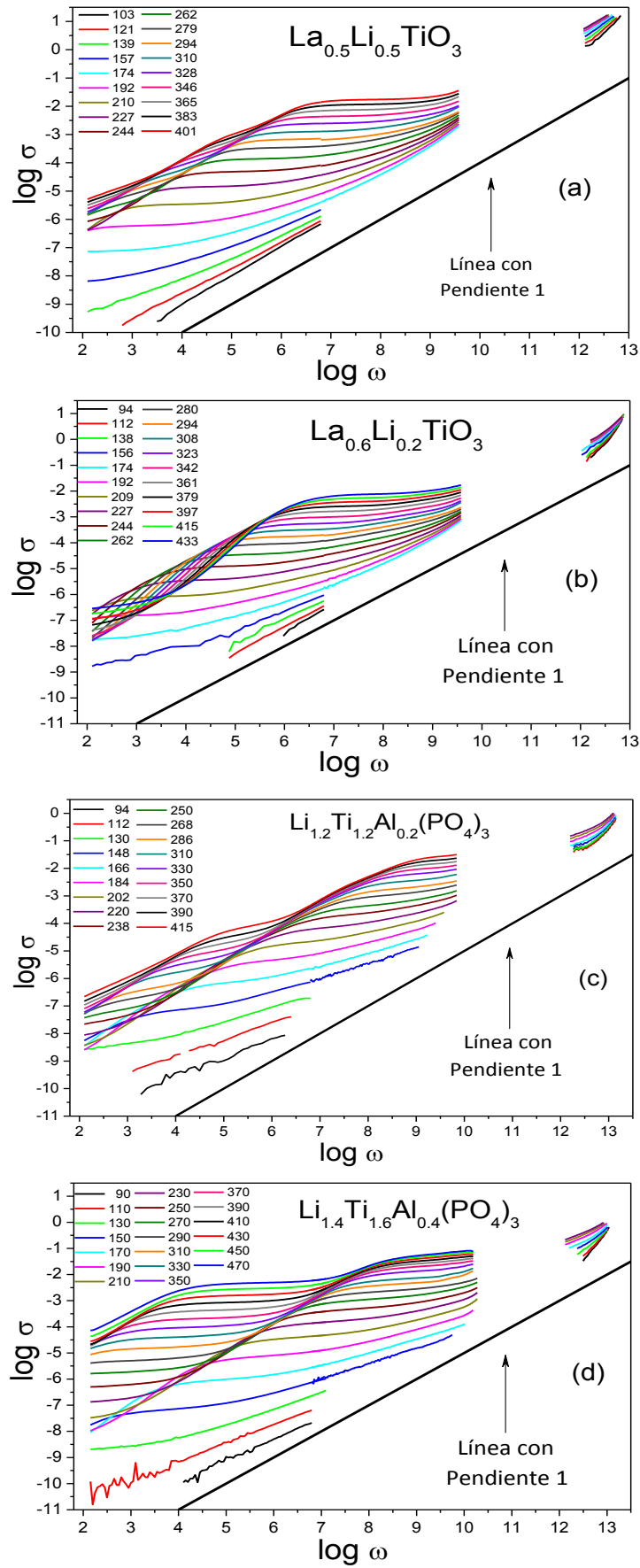


Figura 6-1. Variación de la conductividad con la frecuencia en las muestras (a) LLTO-05, (b) LLTO-06, (c) LTAPO-02 y (d) LTAPO-04

En la Figura 6-2a, se exponen los valores de la derivada para la muestra LLTO-05. Los valores mínimos que presenta la derivada corresponden al plateau asociado con la conductividad  $\sigma_{dc Bulk}$  [25]; al incrementar la frecuencia, la derivada presenta una pequeña inflexión en torno a 0.6; la cual aumenta con la frecuencia hasta valores cercanos a uno. A temperaturas más elevadas, la derivada toma valores mayores que uno, los cuales han sido asignados a errores en la compensación de la línea de aire asociados al cambio de temperatura. En la muestra analizada, es posible identificar la evolución desde el plateau dc (derivada cercana a cero) al régimen-ac (derivada cercana a 0.6) de la contribución *UDR* y finalmente de esta a la contribución *NCL*.

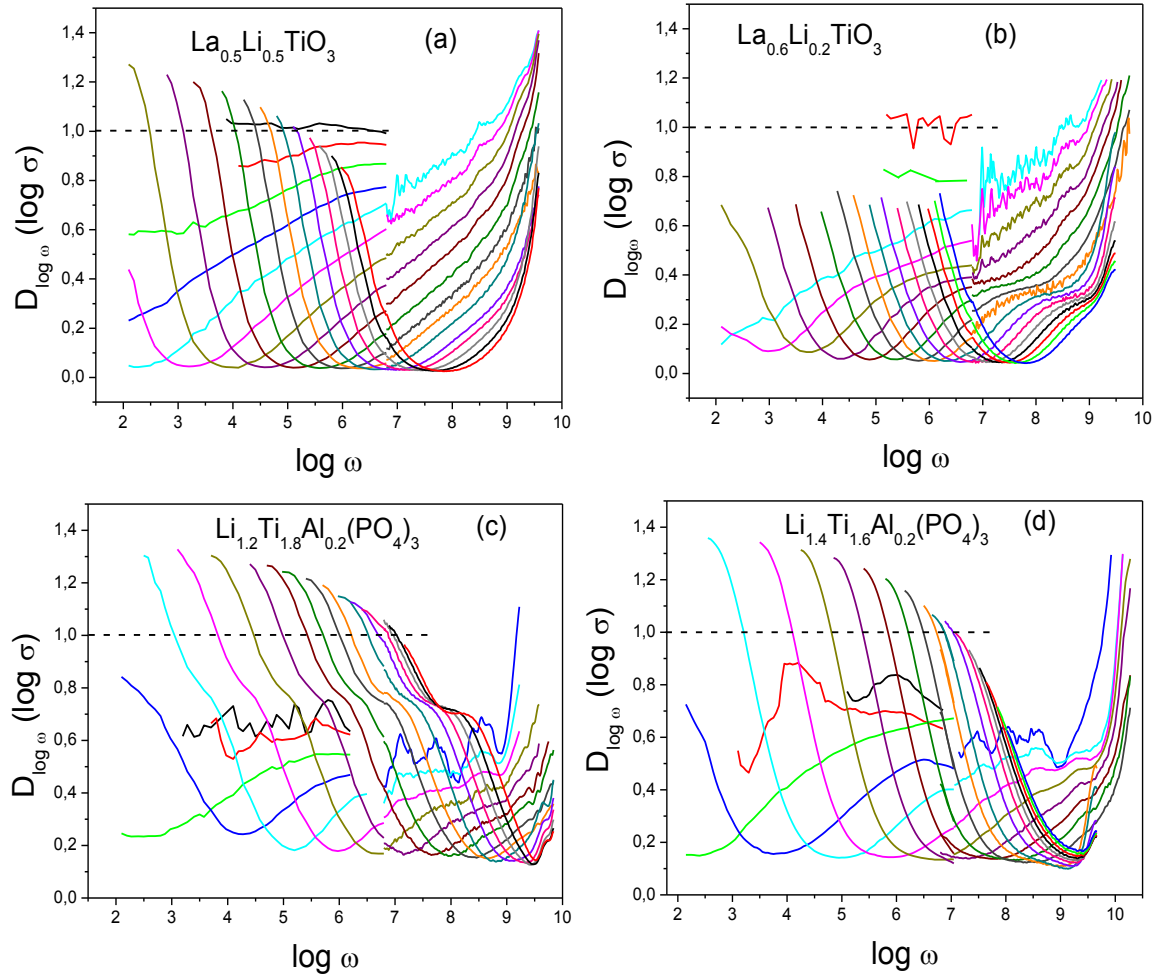


Figura 6-2. Derivada de  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  en las muestras (a) LLTO-05, (b) LLTO-06, (c) LTAPO-02 y (d) LTAPO-04

Los resultados de conductividad para la muestra LLTO-06 muestran características similares a las observadas en la muestra LLTO-05. En la Figura 6-1b se puede identificar el comportamiento *NCL* a bajas temperaturas; sin embargo, la detección del régimen *NCL* fue menos claro que en el caso de la muestra LLTO-05, debido a la existencia de una respuesta *UDR* intensa en la zona de bajas temperaturas. El análisis de los valores de la derivada en el rango de temperaturas 175K – 250K (Figura 6-2b), muestra que la respuesta *UDR* presenta valores de  $n$  cercanos a 0.55, siendo también posible detectar el régimen *NCL* con pendientes cercanas a uno. En el rango de temperaturas intermedias es posible detectar la transición del régimen *UDR* a *NCL*.

La respuesta de conductividad en muestras tipo NASICON es diferente a lo observado en Perovskitas LLTO. En la muestra LTAPO-02 no se observa el comportamiento *NCL* en los gráficos de conductividad; estando la respuesta eléctrica principalmente formada por un plateau, visible por encima de 130K asociado al régimen *UDR*. En esta muestra, es importante subrayar la ausencia del régimen *NCL* en todo el rango de frecuencia y temperatura analizado. En la Figura 2c, el cálculo de la derivada muestra valores cercanos a 0.7 a bajas temperaturas, el cual está lejos de los valores característicos del régimen *NCL*.

En la muestra LTAPO-04, el comportamiento es muy similar al detectado en la muestra LTAPO-02. El estudio de la conductividad en función de la frecuencia mostró a bajas temperaturas pendientes claramente inferiores a las detectadas en las Perovskitas (Figura 6-1d). En los valores de la derivada (Figura 6-2d) obtenidos a bajas temperaturas se detecta un plateau con valores cercanos a 0.75, el cual corresponde al régimen *UDR*. Este valor está lejos del valor 1 detectado en las Perovskitas LLTO-05 y LLTO-06; demostrando de nuevo la ausencia del comportamiento *NCL* (dentro de nuestra sensibilidad experimental) en las muestras con estructura tipo NASICON analizadas. Una característica de esta muestra, diferente de las observadas en otras muestras es la marcada contribución de la frontera de grano, a la cual está asociado un amplio plateau que cubre hasta dos décadas de frecuencia.

A altas frecuencias, los valores de la derivada aumentan por encima de uno, indicando de nuevo problemas en la compensación de la línea de aire en muestras  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ .

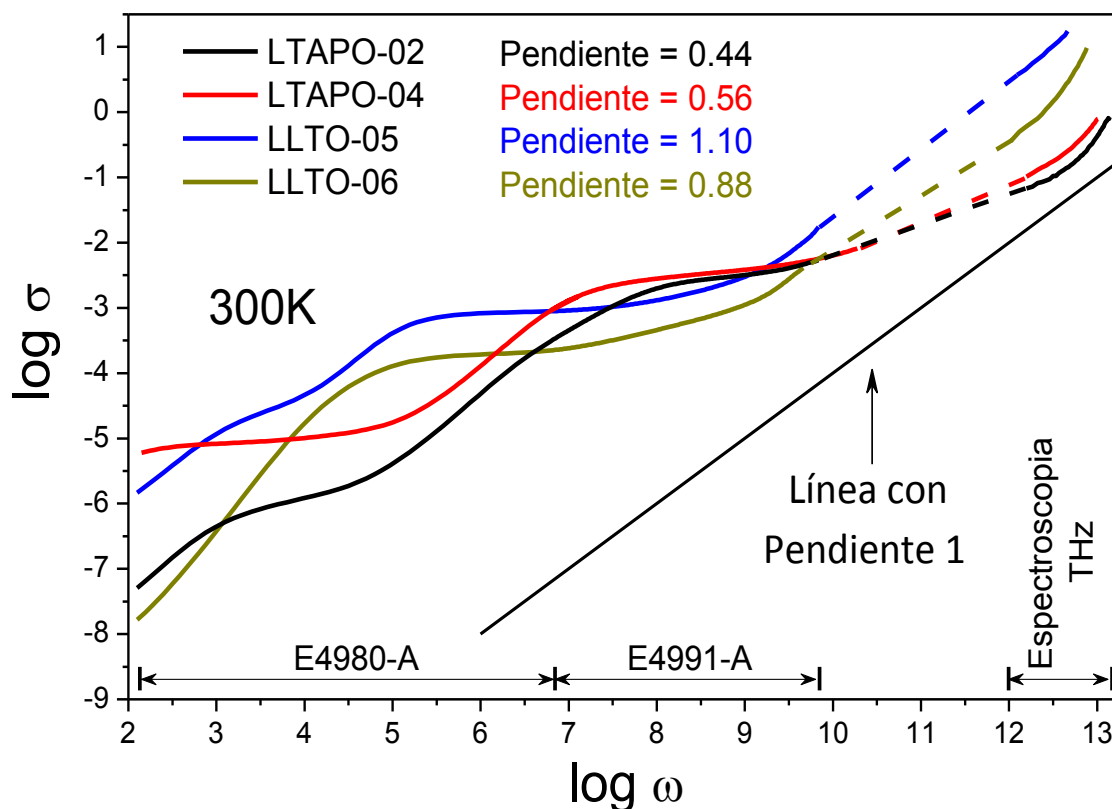


Figura 6-3. Dispersión de la conductividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente. En este análisis han sido estudiados 10 décadas de frecuencia

En la Figura 6-3 se presenta la respuesta eléctrica de las muestras estudiadas a temperatura ambiente, donde se ha incluido una extrapolación de los datos experimentales hasta el rango de THz. En esta figura se puede observar que la conductividad medida a THz es más alta para la muestra LLTO-05 que para LLTO 06, siendo los valores de la conductividad más bajos en las muestras LTAPO-04 y LTAPO-02 a pesar de tener conductividades dc de Bulk más elevadas.

La línea recta que une los datos experimentales medidos a frecuencias diferentes presenta distintas pendientes: 1.1 para LLTO-05, 0.88 para LLTO-06, 0.56 para LTAPO-04 y 0.44 para LTAPO-02. Estos resultados indican que el comportamiento *UDR* domina la respuesta de la conductividad a altas frecuencias en muestras con estructura tipo NASICON mientras que en Perovskitas la respuesta *NCL* es la que domina la región de altas frecuencias, especialmente en la muestra LLTO-05.

La respuesta de la permitividad compleja en función de la frecuencia es dada en la Figura 6-4 en un amplio rango de temperaturas. La respuesta dieléctrica es muy similar en las cuatro muestras estudiadas; identificando la parte real de la permitividad en las Figuras 6-4a para LLTO-05, 6-4c para LLTO-06, 6-4e para LTAPO-02 y 6-4g para LTAPO-04. A altas frecuencias y bajas temperaturas, es deducido un valor constante para la permitividad relativa. Estos valores son 117, 70, 14 y 13 en las muestras LLTO-05, LLTO-06, LTAPO-02 y LTAPO-04; disminuyendo a 91, 56, 10 y 12 en la región THz. La muestra LLTO-05 presenta una mayor variación de la permitividad en el mismo rango de temperatura, pudiendo estar esta variación asociada al comportamiento “ferroeléctrico” reportado en esta Perovskita [26].

La parte imaginaria de la permitividad compleja es analizada en doble escala logarítmica en las Figuras 6-4b, 6-4d, 6-4f y 6-4h. A primera vista, es evidente el diferente comportamiento de las muestras con estructura tipo NASICON y Perovskita. A bajas temperaturas, las muestras LLTO presentan un valor constante de pérdidas dieléctricas, aumentando este levemente con la temperatura.

La intensidad de la respuesta *NCL* puede ser calculada con la expresión:

$$A = \varepsilon'' * \varepsilon_0 \quad (6.1)$$

donde  $\varepsilon''$  es la pérdida dieléctrica relativa y  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío. Los valores de  $\varepsilon''$  son 1.23 y 0.48 para las muestras LLTO-05 y LLTO-06; sin embargo, los valores de  $\varepsilon''$  se hallan por debajo del umbral de medida de nuestro montaje experimental en las muestras LTAPO. La energía de activación del régimen *NCL* es muy baja para Perovskitas (casi cero a bajas temperaturas y frecuencias cercanas a *MHz*). Las muestras de tipo LTAPO presentan únicamente energías de activación cercanos a los valores esperados para *UDR*, estando estos valores cercanos a la energía de activación microscópica deducida con *RMN*.

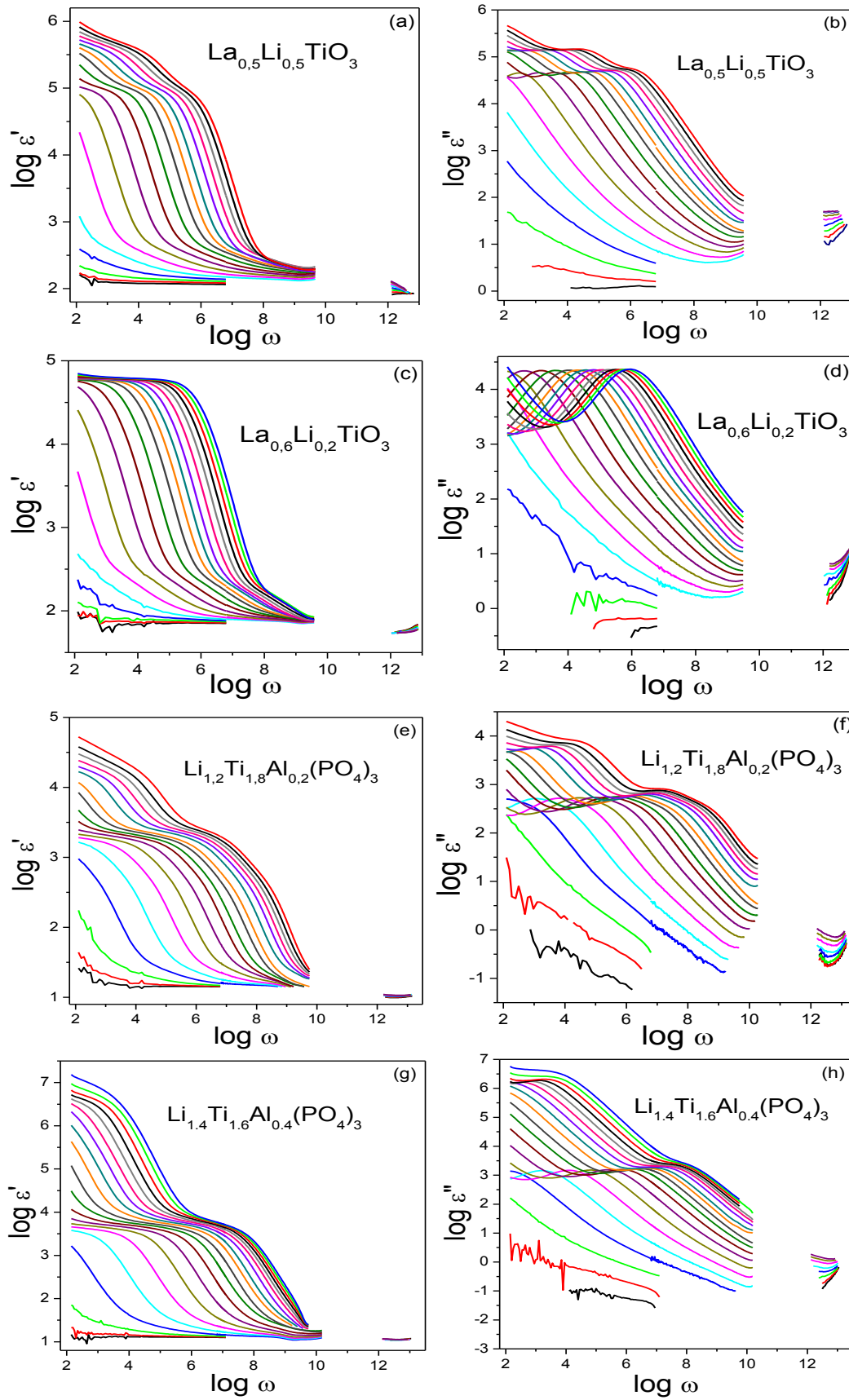


Figura 6-4. Parte Real (a, c, e, g) e Imaginaria (b, d, f, h) de la permitividad compleja en función de la frecuencia para las muestras LLTO-05 (a, b), LLTO-06 (c, d), LTAPO-02 (e, f) y LTAPO-04 (g, h)



La conductividad  $\sigma_{dc Bulk}$  a temperatura ambiente ( $300K$ ) es muy cercana en las muestras LTAPO, generando una diferencia con LLTO-05 de 0.6 órdenes de magnitud, aumentando está a 1.18 en la muestra LLTO-06. Por otro lado, los valores de las frecuencias de intento  $\omega_p$  son muy similares en cada una de las familias, siendo mayores para el sistema NASICON, LTAPO, que para las muestras tipo Perovskita LLTO. A  $250K$  la frecuencia de intento presenta una diferencia de 2 órdenes de magnitud entre las muestras LTAPO y LLTO-05 y de 2.5 órdenes entre las muestras LTAPO y LLTO-06.

### 3. Estudio RMN en Sistemas tipo Perovskita y NASICON

La interacción cuadrupolar del Litio con el gradiente del campo del cristal en los sitios ocupados por los iones Litio ( $I = 3/2$ ) en compuestos con estructura tipo NASICON produce el desdoblamiento de las transiciones central ( $-1/2, 1/2$ ) y satélites ( $-3/2, -1/2$  y  $1/2, 3/2$ ) [27]. La movilidad del Litio produce una cancelación de las interacciones cuadrupolares, eliminando el desdoblamiento cuadrupolar. En las muestras tipo Perovskita, los saltos de Litio entre sitios equivalentes promedia las interacciones cuadrupolares haciendo difícil la detección del desdoblamiento [28].

La interacción dipolar del Litio con átomos vecinos produce el ensanchamiento de la transición central, siendo la anchura proporcional al inverso del tiempo de relajación espín-espín ( $1/T_2$ ). La movilidad del Litio produce el estrechamiento de la transición central, la disminución de ( $1/T_2$ ) y el incremento de ( $1/T_1$ ) medidos a baja temperatura. Al incrementar la temperatura los valores  $1/T_2$  disminuyen monótonamente, mientras que los valores  $1/T_1$  pasan por un máximo. En el máximo, el tiempo de residencia de los iones Litio en los sitios estructurales es dado por la relación  $\tau_R \approx 1/\omega_L \approx 10^{-8}s$ . A partir de las dos ramas del máximo, se pueden deducir las energías de activación de los movimientos a corta y larga distancia del Litio.

En la Figura 6-5 se presenta la variación de los tiempos de relajación espín-red ( $T_1$ ) y espín-espín ( $T_2$ ) con la temperatura ( $100K - 500K$ ) en Perovskitas LLTO. En la Perovskita LLTO-05, los valores  $T_1^{-1}$  y  $T_2^{-1}$  permanecen constantes en el rango de temperaturas  $100K - 170K$ , indicando la ausencia de movilidad (Región I, Figura 6-5a). Por encima de  $170K$ ,  $T_2^{-1}$  decrece de una manera monótona, indicando la cancelación progresiva de las interacciones Litio-Litio durante el movimiento de los iones Litio. Por otro lado el inverso del tiempo de relajación espín-red  $T_1^{-1}$  aumenta con la temperatura pasando por un máximo a temperatura ambiente (Región II, Figura 6-5a).

La transición entre las ramas de baja y alta temperatura del máximo de  $T_1^{-1}$  corresponde al comienzo de los movimientos a larga distancia del Litio. Las dos ramas del máximo tienen pendientes diferentes. En el rango  $170K - 250K$ , la pendiente corresponde a una energía de activación de  $0.15 eV$ ; pero en el rango  $300K - 500K$ , la energía de activación es  $0.31 eV$ .

Finalmente, se puede observar que la temperatura a la cual  $T_1^{-1}$  comienza a aumentar es considerablemente inferior a la que  $T_2^{-1}$  decrece (Región III, Figura 6-5a). Esta observación ha sido adscrita a la existencia de movimientos locales que no cambian las interacciones dipolares (distancias medias Li-Li constantes), pero que producen una

eficiente relajación espín-red. Los movimientos locales de Litio son también responsables del hombro detectado entorno a 160K.

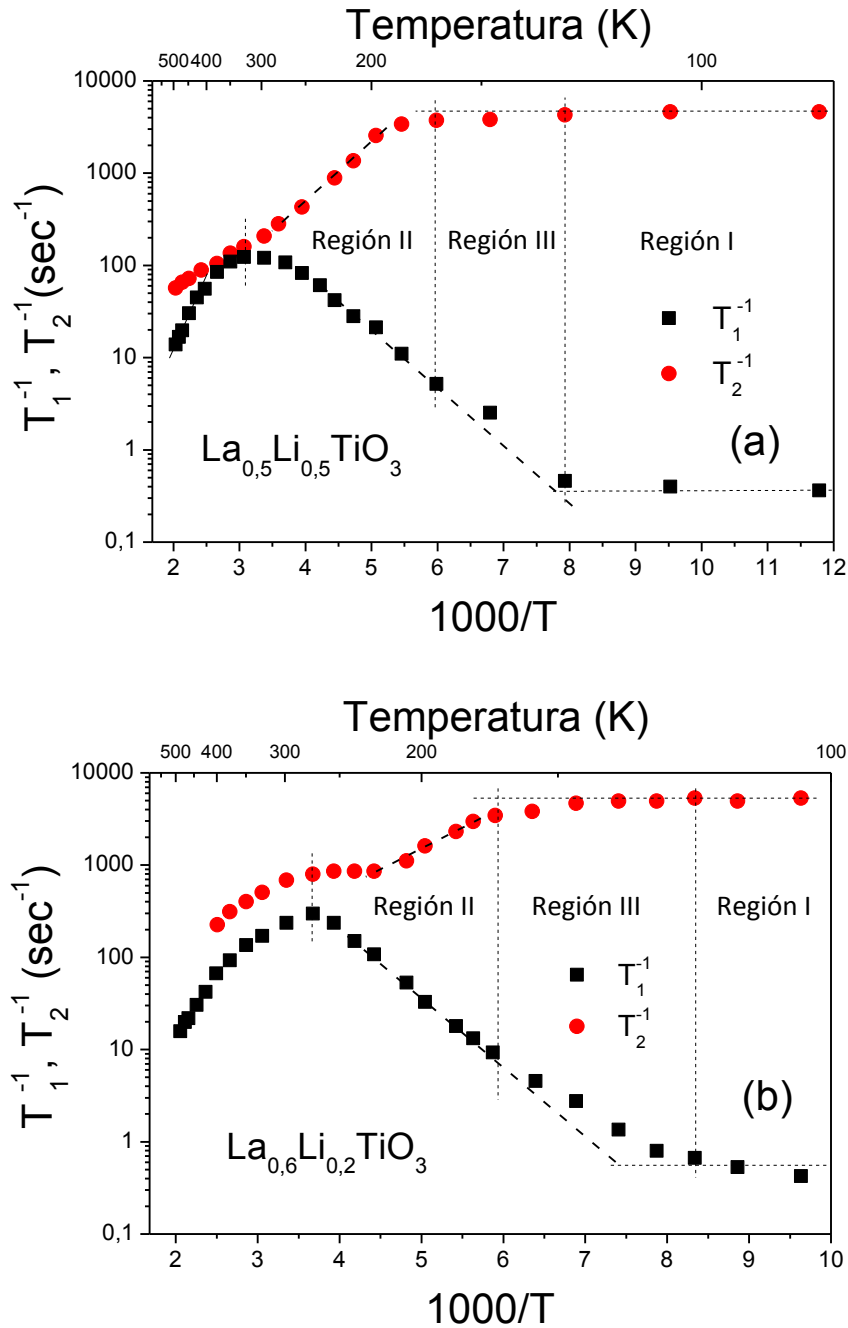


Figura 6-5. Variación de los tiempos de Relajación en Perovskitas (a) LLTO-05 y (b) LLTO-06

En la muestra LLTO-06, la variación de los inversos de los tiempos de relajación espín-espín y espín-red, presentan características similares a las descritas en LLTO-05. Por debajo de 160K, los tiempos de relajación espín-espín y espín-red permanecen constantes (Región I, Figura 6-5b); sin embargo, por encima de esta temperatura  $T_1^{-1}$  comienza a aumentar y  $T_2^{-1}$  a decrecer. Al aumentar la temperatura, la curva de  $T_2^{-1}$  muestra un plateau en el rango 230K – 300K, que no estaba presente en la muestra LLTO-05. La presencia de este plateau fue anteriormente asociada a la presencia de movimientos bidimensionales en planos ricos en vacantes de la Perovskita [29, 30]. En el

caso de la curva de  $T_1^{-1}$  dos máximos son detectados en torno a  $1000/T = 2.7$  y  $3.7$  (Región II, Figura 6-5b). En este caso, las energías de activación detectadas a los dos lados del máximo corresponden a  $0.15 \text{ eV}$  y  $0.27 \text{ eV}$ .

Finalmente, se puede observar de nuevo que la temperatura a la cual  $T_1^{-1}$  comienza a aumentar es considerablemente inferior a la que  $T_2^{-1}$  decrece (Región III, Figura 6-5b). Esta observación ha sido adscrita a la existencia de movimientos locales de Litio [31]. Estos movimientos son también responsables del hombro detectado en torno a  $160 \text{ K}$ .

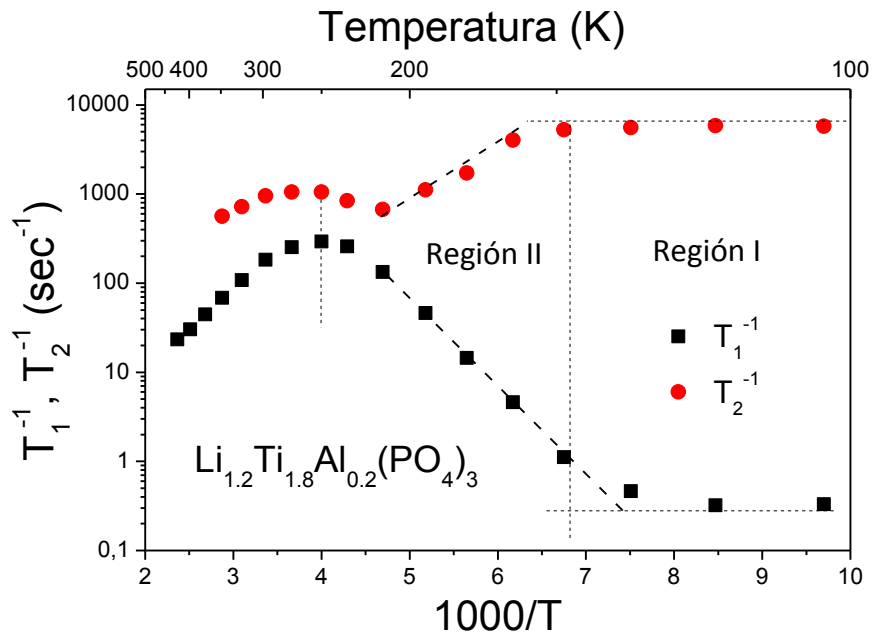


Figura 6-6. Dependencia de los tiempos de Relajación de la muestra  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO-02)

La variación de los tiempos de relajación de la muestra LTAPO-02 es dada en la Figura 6-6. De un modo general, existen marcadas diferencias en el comportamiento de las muestras con estructura tipo NASICON y Perovskita.

En la rama de baja temperatura, la energía de activación es de  $0.19 \text{ eV}$  pero en la rama de alta temperatura, la energía de activación es  $0.24 \text{ eV}$ . Los valores  $T_1$  y  $T_2$  permanecen constantes en el intervalo entre  $100 \text{ K}$  y  $170 \text{ K}$ , indicando que la movilidad del Litio solo se produce por encima de los  $150 \text{ K}$  (Región I, Figura 6-6). Esta temperatura concuerda con el incremento detectado en el tiempo de relajación espín-red, indicando que los movimientos locales detectados a baja temperatura en Perovskitas no están presentes en las muestras con estructura tipo NASICON o son menos eficientes. Cuando la temperatura se incrementa,  $T_1^{-1}$  aumenta mientras que  $T_2^{-1}$  decrece hasta alcanzar un mínimo a  $210 \text{ K}$ . En esta muestra, el máximo detectado en  $T_1^{-1}$  se encuentra alrededor de  $250 \text{ K}$ , temperatura que es considerablemente más baja que la detectada en Perovskitas. A temperaturas superiores, los parámetros  $T_1^{-1}$  y  $T_2^{-1}$  decrecen con la temperatura, indicando el inicio de movimientos de larga distancia (Región II, Figura 6-6).

En esta muestra, la variación del tiempo de relajación espín-red no presenta el hombro observado a  $170 \text{ K}$  en muestras LLTO asociado a los movimientos locales responsables de

la región III. En este caso la temperatura a la que  $T_2^{-1}$  empieza a decrecer coincide con la temperatura a la que  $T_1^{-1}$  aumenta.

#### 4. Régimen de Movimientos Locales

El comportamiento eléctrico de las muestras analizadas difiere considerablemente a bajas temperaturas. En el caso de las muestras con estructura tipo NASICON, el régimen *NCL* está ausente o es muy pequeño, pero en el caso de las Perovskitas esta contribución es importante. Dado que todas las muestras han sido medidas con electrodos bloqueantes, se puede concluir que la contribución *NCL* (Nearly Constant Loss) no está adscrita a la polarización de los electrodos, a menudo invocada en trabajos anteriores [23].

En conductores rápidos de Litio (“fast ion conductors”) se espera una cierta proporcionalidad en las respuestas *UDR* y *NCL*. En la literatura, la contribución *NCL* ha sido relacionada a oscilaciones de los iones en los pozos de potencial que decaen lentamente con el tiempo [32]. En esta aproximación, la transición entre ambos regímenes debería ser térmicamente activada, y estar presente en los gráficos de conductividad. Esta aproximación presupone la existencia de una relación de tipo serie entre las dos contribuciones, desapareciendo la contribución *NCL* cuando el proceso de saltos (“hopping”) es operativo. En este caso, todos los iones que participan a la conductividad dc, deberían haber estado involucrados en el proceso *NCL*.

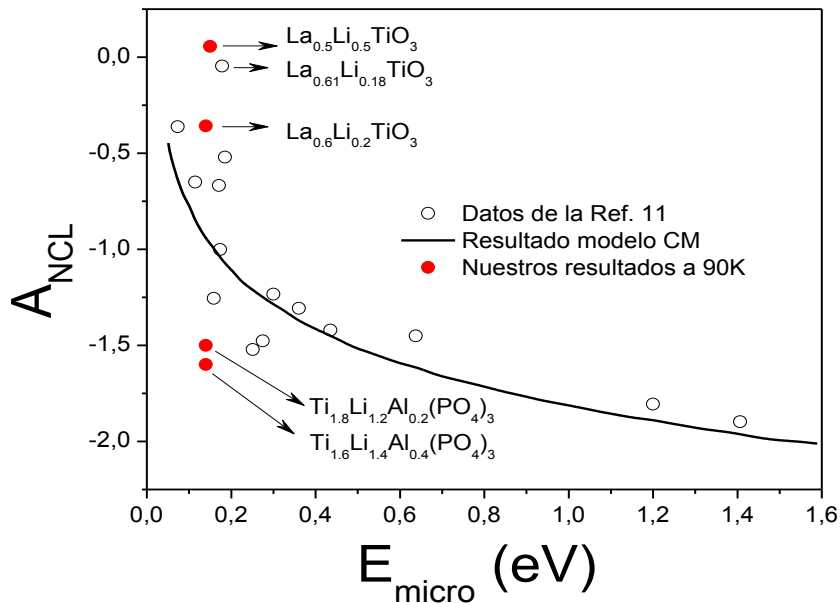


Figura 6-7. Relación entre los valores  $A$  y  $E_m$  deducidos de los regímenes *NCL* y *UDR* (Ref. 11). En este gráfico los valores deducidos en este trabajo están incluidos (círculos rojos)

Una relación entre la magnitud de las pérdidas constantes ( $A$ ) y la conductividad dc fue propuesta por León *et al.* para una variedad de conductores iónicos [11]. Estos autores mostraron que:

$$A \propto (1/E_a) [1 - (T/T_0)]^{-1} \quad (6.2)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación microscópica y  $T_0$  es la temperatura relacionada con el inicio de *NCL*. Usando esta expresión, estos autores mostraron la existencia de una buena correlación entre  $E_a$  y  $A$  en una amplia variedad de electrolitos sólidos. En la Figura 6-7 se presenta la curva obtenida por C. León *et al.* (Figura 1 de la Referencia 11), incluyendo en ella los resultados obtenidos en este estudio para las muestras LLTO-05, LLTO-06, LTAPO-02 y LTAPO-04. En el caso de los sistemas con estructura tipo Perovskita nuestros resultados concuerdan con los resultados reportados anteriormente, sin embargo, en el caso de las muestras con estructura tipo NASICON, nuestros resultados están por debajo de los reportados en otras muestras.

En trabajos previos, Macdonald concluye que los movimientos iónicos locales, asociados a la contribución *NCL*, podrían estar relacionados a la polarización Bulk [21]. Por otro lado, Nowick *et al.* [33] adscriben el comportamiento *NCL* a movimientos de los átomos de la red, los cuales están rodeados por portadores de carga que realizan movimientos locales.

La concentración de iones móviles tiene una influencia significativa sobre la forma e intensidad de la contribución *NCL*. En sistemas diluidos (baja concentración de portadores), en lugar del régimen de perdidas constantes, se encuentra un pico tipo Debye el cual tiende a desaparecer con el incremento de la concentración de portadores, dando lugar al comportamiento habitual *NCL* [33]. En la actualidad, está admitido que la concentración de iones móviles y la polarizabilidad "Bulk" podrían estar acoplados, reforzando de este modo el comportamiento *NCL* de la muestra en conductores iónicos. Tomando en cuenta que la contribución *NCL* está relacionada a los momentos dipolares y que estos contribuyen a la constante dieléctrica de alta frecuencia, es importante analizar el fenómeno *NCL* a través de su efecto en la permitividad.

En la actualidad, existe un elevado interés por comprender el origen de la constante dieléctrica de alta frecuencia ( $\epsilon'_{\infty}$ ) en conductores iónicos. En un reciente artículo, Macdonald [21] propuso que la constante dieléctrica de alta frecuencia está formada por dos contribuciones:

$$\epsilon'_{\infty} = \epsilon' C_{\infty} + \epsilon' D_{\infty} \quad (6.3)$$

la primera,  $\epsilon' C_{\infty}$ , relacionada con el movimiento de los iones y la segunda,  $\epsilon' D_{\infty}$ , relacionada con la polarización "Bulk" de la muestra. En el caso de  $\epsilon' C_{\infty}$  la relación con los portadores de carga está dada por la relación:

$$\epsilon' C_{\infty} = \gamma N (qa)^2 / 6kT\epsilon_0 \quad (6.4)$$

donde  $N$  es la concentración de portadores de carga,  $\gamma$  la fracción de portadores móviles y  $(qa)$  el momento dipolar inducido; teniendo el resto de los parámetros el significado habitual. La constante dieléctrica a alta frecuencia, a menudo relacionada con la

conductividad iónica, es proporcional al número de portadores de carga, su carga  $q$  y su desplazamiento  $a$  de la posición de equilibrio.

Si  $\varepsilon' C_\infty$  es comparada con la expresión de la conductividad-dc [33], se obtiene:

$$\sigma(0) = (qa)^2 c_0 \omega_{AV} / 6kTV_m \quad (6.5)$$

donde  $c_0$  es la concentración de iones móviles,  $V_m$  es el volumen molar,  $\omega_{AV}$  es la frecuencia de salto promedio. En general, se puede admitir que  $\omega_{AV}$  es el resultado de multiplicar la probabilidad que los iones tienen de moverse por la frecuencia de intento  $\omega_p$ . Nowick *et al.* mostraron que  $\omega_{AV} \leq \omega_p$ , debido a que la probabilidad de movimiento está comprendida entre 0 y 1 [33].

Por otro lado, la conductividad dc puede ser expresada como:

$$\sigma(0) = K_n \omega_p \quad (6.6)$$

donde 
$$K_n = (qa)^2 c_0 / 6kTV_m \quad (6.7)$$

El término  $K_n$  de la conductividad dc depende de la concentración, y es cercano a la expresión que describe la permitividad dieléctrica a alta frecuencia (Ecuación 6.4). Por otro lado, la concentración  $N$  de la ecuación (6.5) se puede expresar como  $c_0/V_m$ ; por lo que:

$$\varepsilon' C_\infty = K_n / \varepsilon_0 \quad (6.8)$$

Para cada temperatura, los valores de  $K_n$  pueden ser deducidos a partir de los valores de la conductividad ac usando la relación (6.6) y los valores de  $\omega_p$  a partir de la expresión  $\sigma(\omega_p) = 2\sigma_0$ . Suponiendo que  $\omega_{AV} \approx \omega_p$  y el cálculo es llevado a cabo a 150K, los valores de  $\log K_n$  determinados para las muestras LLTO-05, LLTO-06, LTAPO-02 y LTAPO-04 son respectivamente  $-11.16$ ,  $-11.22$ ,  $-12.38$  y  $-12.33$ . Aplicando la relación (6.8) se obtiene para  $\varepsilon' C_\infty$  los valores 78.13, 68.05, 4.71 y 5.28.

Por otro lado, los valores de  $\varepsilon'$  han sido estimados a 1MHz. Si los valores deducidos a 150K para  $\varepsilon' C_\infty$  son sustraídos de los valores de la permitividad dieléctrica a 1MHz (104, 73, 14.4 y 15.8) los valores obtenidos para  $\varepsilon' D_\infty$ , mediante la ecuación (6.3) son 25.87, 4.95, 9.69 y 10.52. Estos resultados pueden ser comparados con los valores de la constante dieléctrica medidos a 150K en el rango de THz ( $\varepsilon'_{THz}$ ): 85, 56, 10 y 11. Es interesante notar la equivalencia existente entre los valores calculados para  $\varepsilon' D_\infty$  y los observados para  $\varepsilon'_{THz}$  en las muestras con estructura tipo NASICON, indicando que la permitividad está relacionada con la deducida a partir de la contribución Bulk. Los valores  $\varepsilon' D_\infty$  calculados para Perovskitas son mucho más bajos que los determinados para  $\varepsilon'_{THz}$ . Esta discrepancia puede deberse a la fuerte influencia de los portadores de carga sobre la permitividad medida a THz, confirmando de este modo la existencia de un fuerte

acoplamiento entre los valores  $\varepsilon'D_\infty$  y  $\varepsilon'C_\infty$ . Este acoplamiento ha sido invocado por Macdonald para explicar la relación existente entre la contribución *NCL* y la conductividad iónica.

A partir de los resultados de la parte real de la permitividad relativa es posible calcular las pérdidas debidas a *NCL*. Teniendo en cuenta que el exponente  $p$  del régimen *NCL* se aproxima a 1, la constante dieléctrica asociada a la *CPE* de la contribución *NCL* puede expresarse como:

$$\varepsilon_{NCL}^* = B(i\omega)^{p-1} \quad (6.9)$$

donde  $B$  es próximo al valor de la parte real de la permitividad compleja en la región de frecuencias donde el comportamiento *NCL* domina. El coeficiente  $A$  de *NCL* es dado por:

$$A = B \left( \frac{\sin[(p-1)\pi/2]}{\cos[(p-1)\pi/2]} \right) = B \tan(\delta_p) \quad (6.10)$$

donde  $A$  depende de  $B$  y  $p$  a través de la constante  $\tan(\delta_p)$ . En la Tabla 6-1, son presentados los valores de  $\tan(\delta_p)$  correspondientes al exponente  $p$  de la contribución *NCL*.

$p$	$\tan(\delta_p)$
0.98	0.0314
0.99	0.0157

Tabla 6-1. Valores de la tangente de pérdidas y del exponente  $p$  de la contribución *NCL*.

En la Figura 6-8 se incluye la intensidad calculada para el régimen *NCL* ( $A$ ) a partir de los valores de la permitividad relativa a THz  $\varepsilon'_{THz}$  (líneas rojas) junto con la determinada a partir de los valores de  $\varepsilon'D_\infty$  (líneas verdes) a 150K; para  $p = 0.99$  (líneas a trazos) y  $p = 0.98$  (líneas continuas) en las muestras LLTO-05, LLTO-06, LTAPO-02 y LTAPO-04. Los valores obtenidos en Perovskitas indican que las pérdidas casi constantes se hallan de acuerdo con los valores  $\varepsilon'_{THz}$  calculados con un exponente 0.99 para la contribución *NCL*. La mayor diferencia es encontrada en la muestra LLTO-06, donde el valor  $\varepsilon'D_\infty$  es demasiado bajo para explicar el valor *NCL* observado. En ambas Perovskitas, los valores  $\varepsilon'D_\infty$  producen pequeños valores de *NCL* en comparación con los valores experimentales. El resultado obtenido para los sistemas con estructura tipo NASICON indican que el comportamiento *NCL* se halla por debajo de la sensibilidad de los dispositivos experimentales utilizados. El acuerdo entre los resultados  $\varepsilon'D_\infty$  y  $\varepsilon'_{THz}$ , es total, indicando un acoplamiento mucho menor entre la conductividad iónica y la permitividad THz. El menor efecto de *NCL* en las muestras con estructura tipo NASICON podría ser de naturaleza diferente al encontrado en Perovskitas e independiente de la conductividad iónica.

Como hemos comentado previamente, el efecto *NCL* está relacionado con la concentración de portadores de carga y los momentos dipolares inducidos. La concentración de portadores es máxima en LLTO-05, siendo mucho menor en la muestra

LLTO-06. De acuerdo con este hecho, la intensidad del *NCL* es inferior. En las muestras LTAPO, la conductividad dc es una de las más elevadas, sin embargo, la contribución *NCL* es mucho menor. En compuestos con estructura tipo NASICON el valor del parámetro relacionado con la concentración de Litio  $K_n$  es el más bajo de las muestras estudiadas. Los menores valores del parámetro  $K_n$  y de la polarizabilidad de la estructura rígida de los compuestos tipo NASICON, pueden ser los responsables para los bajos valores de  $\varepsilon'_{THz}$  y de la ausencia de la respuesta *NCL* medible. La alta conductividad iónica detectada en las muestras LTAPO está relacionada a una de las más elevadas movilidades del ion Litio asociadas a altos valores de  $\omega_p$ . En la actualidad, la cuestión que permanece abierta es el origen de los bajos valores  $K_n$  determinados en las muestras con estructura tipo NASICON.

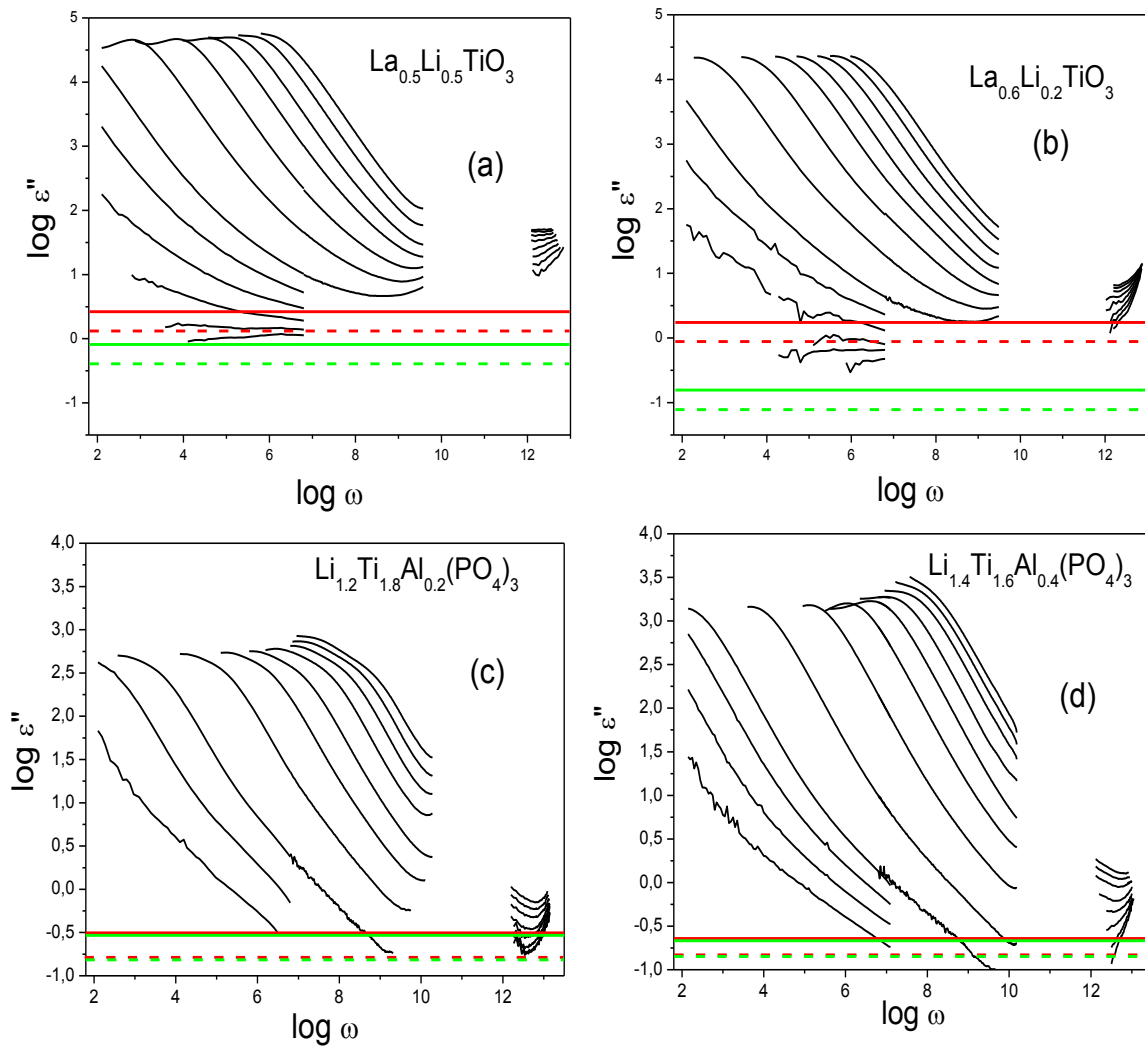


Figura 6-8. Dependencia de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y la temperatura, expresada en doble escala logarítmica. Las líneas rojas son los valores *NCL* calculados a 150K usando los valores  $\varepsilon'_{THz}$  ( $p = 0.98$  línea continua y  $p = 0.99$  línea a trazos). Las líneas verdes son los valores *NCL* deducidos a 150K usando los valores  $\varepsilon'D_\infty$  calculados ( $p = 0.98$  línea continua y  $p = 0.99$  línea a trazos) en las muestras (a) LLTO-05, (b) LLTO-06, (c) LTAPO-02 y (d) LTAPO-04.



En este momento, dos escenarios pueden ser imaginados. En el primero, la respuesta *NCL* estaría ausente en las muestras con estructura tipo NASICON y los iones pasan directamente del estado estacionario al proceso de difusión, no existiendo movimientos locales intermediarios del tipo *NCL*. Los únicos movimientos posibles en este caso serían oscilaciones de los átomos en torno a sus posiciones en la red, sin la creación de momentos dipolares importantes. La ausencia de la respuesta *NCL* no excluye la existencia de otras fuentes estructurales que produzcan polarizaciones. El segundo escenario es que el *NCL* sea pequeño, haciendo que la constante de proporcionalidad en la ecuación (6.2) sea mucho menor que en Perovskitas. El peso despreciable del *NCL* en compuestos con estructura tipo NASICON, indica que las vibraciones de los iones son similares a las producidas en la aproximación Debye.

En la actualidad, es difícil encontrar una explicación para las diferencias de comportamiento *NCL* en compuestos tipo Perovskita y NASICON. Como ha sido mencionado por algunos autores [21], la polarización juega un papel importante en la respuesta *NCL*. El análisis de los valores de la permitividad a THz ha mostrado un valor mayor para LLTO-05 (91) que para LLTO-06 (56), pero un menor valor en las muestras LTAPO-02 (10) y LTAPO-04 (11). Este análisis sugiere que las Perovskitas son mucho más polarizables que las muestras con estructura tipo NASICON.

El comportamiento dieléctrico de las Perovskitas  $\text{La}_{0.53}\text{Na}_{0.41-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  ha sido estudiado por Katsumata *et al.* [34]. En muestras con  $x < 0.12$  fue observado un comportamiento paraeléctrico cuántico y en muestras con  $x = 0.08$  y  $0.012$  fue reportado un comportamiento ferroico. Ambos efectos son manifestaciones de una red altamente polarizable. Las diferencias observadas en polarizabilidad podrían estar relacionadas con diferencias en la posición del Titanio, la cual estaría inducida por distribuciones asimétricas de carga alrededor del octaedro. Este efecto no puede, sin embargo, por sí solo ser invocado como la principal razón de la polarización, dado que el *NCL* observado en LLTO-06 es apreciablemente menor que el detectado en la Perovskita LLTO-05. En el primer caso, los cationes Titanio están desplazados según el eje *c*, pero en el segundo el Titanio permanece en el centro de los octaedros. En el segundo caso, los átomos Titanio pueden saltar a cuatro posiciones simétricas entorno de la dirección  $\langle 111 \rangle$  como en  $\text{BaTiO}_3$  [35]. Como una consecuencia de esta disposición asimétrica de los átomos de Litio, la interacción del Litio con los octaedros de Titanio puede producir un desplazamiento del Titanio a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ , produciendo una amplificación de la polarización Bulk con el contenido en Litio.

En las dos Perovskitas analizadas, el análisis de mapas de diferencias de Fourier entre factores estructurales experimentales y los calculados a partir de modelos estructurales sin Litio, mostraron que los iones Litio están desplazados de las posiciones *A* a los centros de las caras de la celda unidad de las Perovskitas (Figura 6-9). En estas muestras, el desplazamiento de los cationes Litio desde el centro de las cavidades *A* debería producir la creación de dipolos que deberían ser similares en las dos Perovskitas. En la muestra LLTO-05 la cantidad de Litio es 2.5 veces más elevada que en LLTO-06, explicando la dependencia observada en *NCL* con la cantidad en Litio. Los movimientos locales del Litio entre sitios equivalentes de las celdas unidad de la Perovskita, deberían ser responsables de la respuesta *NCL* (ver movimientos entorno a los sitios *A* de la Figura 6-9). Los movimientos locales producidos en el interior de la celda unidad favorecen la relajación

espín-red del Litio; sin embargo, la relajación espín-espín requiere la modificación de las distancias promedio Litio-Litio que no se producen por debajo de  $160K$ . En Perovskitas, las diferencias detectadas en el establecimiento de los procesos de relajación  $T_1^{-1}$  y  $T_2^{-1}$  justifica la existencia del régimen *NCL*.

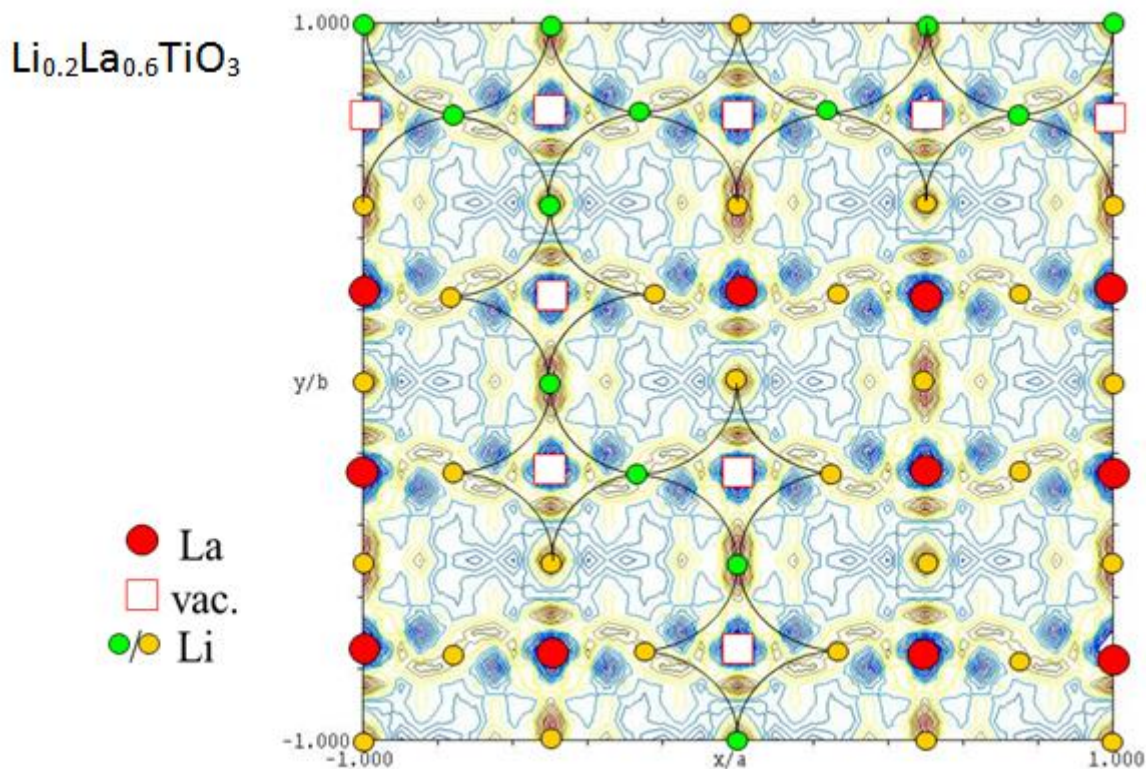


Figura 6-9. Mapa de diferencia de Fourier ilustrando los movimientos del ion Litio entre sitios equivalentes en el interior de las celdas unidad de la Perovskita

El incremento de la movilidad del Litio podría producir la cancelación de los dipolos creados por encima de  $170K$ . En el caso de la muestra LLTO-06, la distribución de vacantes en planos alternos favorece el movimiento bidimensional del Litio; sin embargo, en la muestra LLTO-05, una distribución desordenada de las vacantes favorece el movimiento tridimensional del Litio.

Un análisis de la variación de los tiempos de relajación *RMN* con la temperatura, muestra la presencia de un hombro cercano a  $170K$  en las curvas  $T_1^{-1}$  de las muestras LLTO-05 y LLTO-06. Por debajo de esta temperatura, la respuesta *NCL* fue detectada, pero por encima de esta, la respuesta *UDR* es preponderante. De estas observaciones, se deduce que el hombro detectado a  $170K$  separa los movimientos *NCL* de los movimientos a larga distancia producidos cuando el Litio sale de las celdas unidad, a través de las ventanas plano-cuadradas de la Perovskita. Este hecho reduce considerablemente la importancia de los movimientos locales del Litio, que se reduce a adelantar los procesos de relajación *RMN* a baja temperatura. Los movimientos a largo alcance en Perovskitas son fuertemente dependientes de la distribución de las vacantes. La disposición de Lantanos y vacantes en Perovskitas determina los caminos de conducción en estos compuestos (Figura 6-9).

En el caso de las muestras con estructura tipo NASICON, la localización preferencial de los iones Litio en los sitios  $M_1$  produce una compensación eficiente de la carga de los Titanios. En este caso, los cationes Titanio no están desplazados del centro del octaedro y los dipolos eléctricos asociados a los cationes Litio deberían ser considerablemente menores, explicando las diferencias observadas en el comportamiento de compuestos con estructura tipo NASICON y tipo Perovskita. Con el fin de confirmar estas ideas, el presente estudio debería extenderse a otros compuestos con estructura tipo NASICON derivados del compuesto  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

## Referencias

- [1] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London, Chelsea Dielectrics
- [2] A.K. Jonscher, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999) 57-70
- [3] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, J. Sanz, C.P. Varsamis, G.D. Chryssikos, K.L. Ngai, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 1024-1030
- [4] W.K. Lee, J.F. Liu, A.S. Nowick, *Physical Review Letters* 67 (1991) 1559-1561
- [5] J.R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 1059-1069
- [6] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, *Physical Review Letters* 87 (2001) 085901
- [7] D.L. Sidebottom, C.M. Murray, *Physical Review Letters* 89 (2002) 195901
- [8] S. Murugavel, B. Roling, *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003) 122-127
- [9] D.L. Sidebottom, *Physical Review B* 13 (2005) 134206
- [10] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, C.T. Moynihan, K.L. Ngai, *Journal of Non-Crystalline Solids* 305 (2002) 88-95
- [11] C. León, K.L. Ngai, A. Rivera, *Physical Review B* 69 (2004) 134303
- [12] B. Roling, A. Happe, K. Funke, M.D. Ingram, *Physical Review Letters* 78 (1997) 2160-2163
- [13] S. Ke, H. Huang, S. Yu, L. Zhou, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 084112
- [14] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, *Physical Review Letters* 86 (2001) 1279-1282
- [15] K.L. Ngai, R. Casalini, *Physical Review B* 66 (2002) 132205
- [16] J.R. Macdonald, *Physical Review B* 66 (2002) 064305
- [17] J.C. Dyre, *Journal of Non-Crystalline Solids* 88 (1986) 271-280
- [18] K. Funke, *Bunsen Magazin* 11 (2009) 216-233
- [19] K.L. Ngai, *Physical Review B* 48 (1993) 13481
- [20] J.R. Macdonald, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 558-565
- [21] J.R. Macdonald, *Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 3401-3409
- [22] D.L. Sidebottom, P.F. Green, R.K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* 203 (1996) 300-305
- [23] J.R. Macdonald, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 913-920
- [24] J.R. Macdonald, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 9175-9182
- [25] W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez, *Solid State Ionics* 227 (2012) 113-118
- [26] A.M. Varaprasad, A.L. Shashi, D.K. Chakrabarty, A.B. Biswas, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12 (1979) 465-472
- [27] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1091-1097
- [28] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres-Martínez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 134 (2000) 219-228
- [29] M.A. París, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1694-1701
- [30] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M.A. Paris, J. Sanz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 992-998
- [31] M. Meyer, P. Maass, A. Bunde, *Physical Review Letters* 71 (1993) 573-576
- [32] A. Rivera, C. León, C.P. Varsamis, G.D. Chryssikos, K.L. Ngai, C.M. Roland, L.J. Buckley, *Physical Review Letters* 88 (2002) 125902
- [33] A.S. Nowick, B.S. Lim, *Physical Review B* 63 (2001) 184115
- [34] T. Katsumata, Y. Inaguma, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 795-799
- [35] S. Liu, L. Huang, J. Li, S. O'Brien, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 014108

## Capítulo VII: Estudio de los Mecanismos de Conducción en Conductores Iónicos Rápidos. Procesos de Hopping

Son varios los factores que favorecen las propiedades de transporte en conductores iónicos. De un modo general, en redes tridimensionales desordenadas con un elevado contenido de vacantes catiónicas, la conductividad mejora si se reducen las interacciones Litio-Red (Poliedro de Coordinación, Existencia de Bottlenecks) y las interacciones Litio-Litio (correlaciones en el movimiento). En vista de ello, son pocos los conductores iónicos de Litio que cumplen estas condiciones. En esta Memoria se ha llevado a cabo un estudio comparativo de dos familias de compuestos con estructura tipo Perovskita y NASICON, que presentan valores de conductividad cercanos a  $10^{-3} S/cm$  a temperatura ambiente. Dichos sistemas presentan rasgos estructurales diferentes, lo que hace más interesante el estudio comparado de sus propiedades de transporte.

Los compuestos tipo Perovskita muestra la ocupación preferencial de sitios estructurales de baja simetría, con una coordinación plano-cuadrada de Litio. En el caso de los compuestos con estructura tipo NASICON, los iones Litio pueden ocupar dos tipos de sitios cristalográficos que alternan a lo largo de los canales de conducción, de baja y alta simetría, con coordinación seis y cuatro respectivamente. En vista de estas diferencias, en este capítulo se procederá a analizar la influencia que estos rasgos estructurales tienen en la conductividad del ion Litio.

El estudio de diferentes parámetros que afectan la movilidad del Litio en conductores iónicos ha generado gran interés en la comunidad científica [1, 2, 3]. La utilización conjunta de las técnicas de Espectroscopia de Impedancias *IS* y Resonancia Magnética Nuclear *RMN* es frecuente; sin embargo la utilización de los mismos rangos de frecuencia y temperatura no lo es tanto.

En el estudio comparativo de muestras con estructura tipo Perovskita y NASICON, se han utilizado dos analizadores de impedancia para cubrir el rango  $20Hz-1GHz$ . Esto ha permitido analizar las contribuciones de electrodo, frontera de grano, Bulk, *UDR* y *NCL* en las muestras estudiadas. En el caso de la técnica *RMN* se ha escogido la frecuencia de  $10^7 Hz$  para estudiar la movilidad de Litio en el interior del sólido. En la Figura 7-1, se muestran los rangos de frecuencia y temperatura utilizados en el estudio de la movilidad de Litio con las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear e Impedancia Compleja.

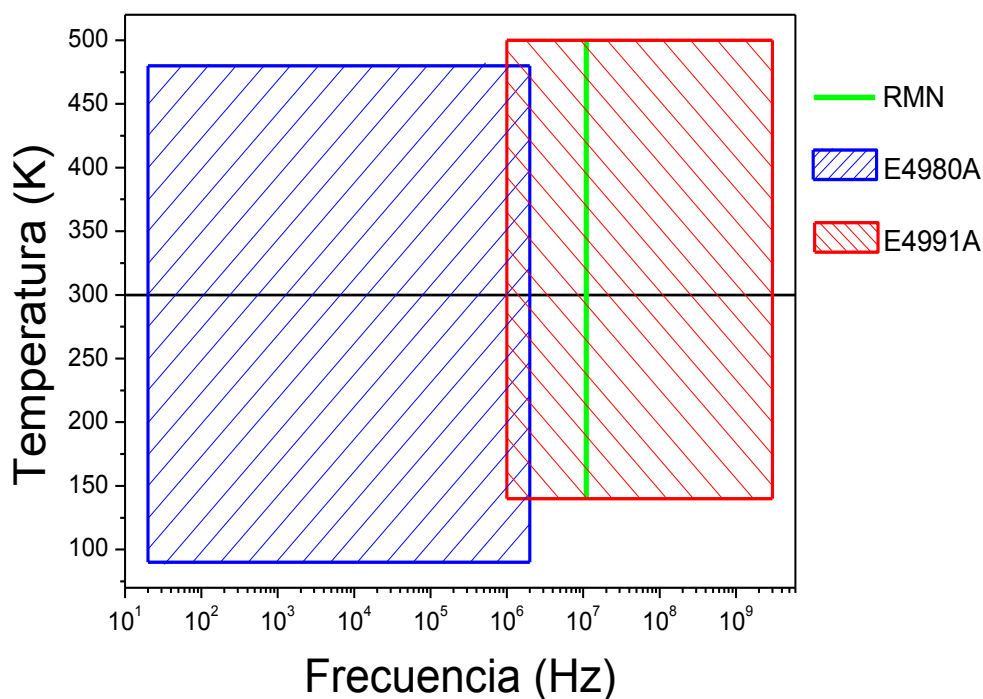


Figura 7-1. Rangos de Temperatura y Frecuencia cubiertos por las Técnicas de RMN y Espectroscopia de Impedancias *IS* utilizadas en la realización de esta Memoria

El mejor modo de llevar a cabo la comparación mencionada es realizar medidas isócronas (igual frecuencia) de la conductividad en función de la temperatura, las cuales pueden ser generadas para diferentes frecuencias [4] (Figura 7-2).

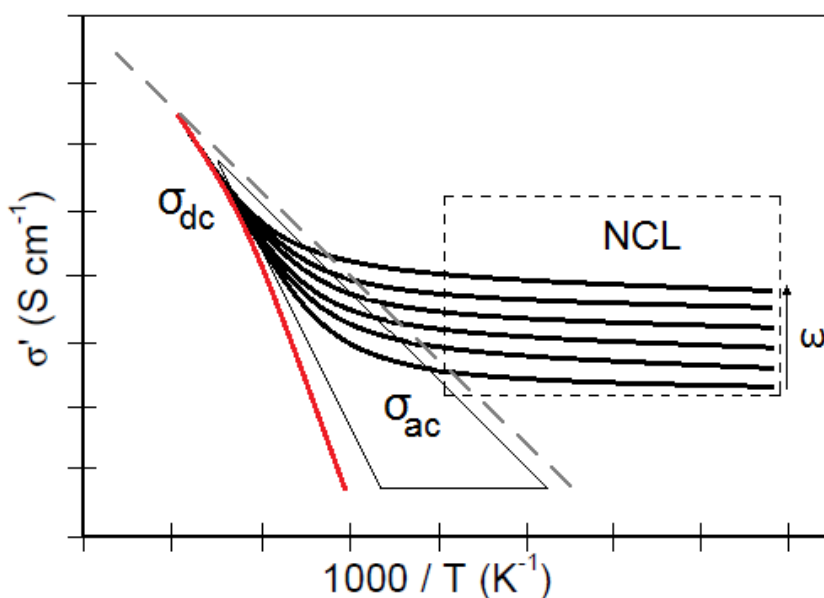
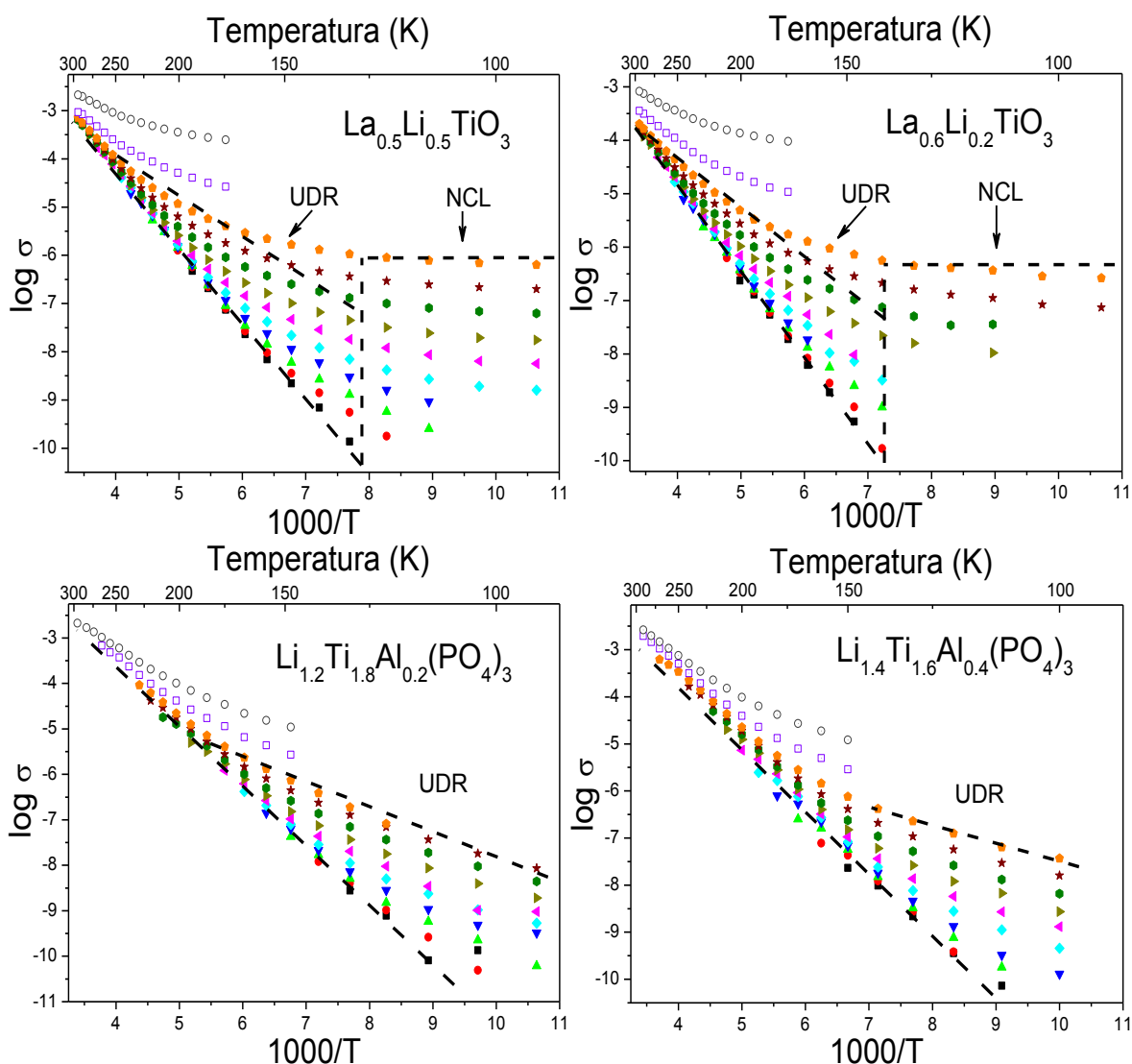


Figura 7-2. Variación de la parte real de la conductividad con el inverso de la temperatura a distintas frecuencias (curvas isócronas). En esta representación, se puede resolver diferentes contribuciones a la conductividad en función de la frecuencia y la temperatura

Este tipo de representación permite observar en la zona de bajas temperaturas una variación continua de baja pendiente en la conductividad, cuya intensidad aumenta con la frecuencia utilizada. Esta contribución corresponde al régimen de pérdidas casi constantes *NCL*, cuyo análisis ha sido abordado en el capítulo VI. A bajas frecuencias se observa la contribución dc intrínseca del material (Conductividad  $\sigma_{dc}$  de Bulk), cuya variación con la temperatura muestra importantes desviaciones del comportamiento Arrhenius. Entre las dos contribuciones, es detectada la contribución dispersiva  $\sigma_{ac}$  del régimen *UDR* de la conductividad.

La variación de la parte real de la conductividad en función del inverso de la temperatura es representada en la Figura 7-3. De acuerdo con las consideraciones anteriores, se puede identificar el régimen *NCL* en materiales tipo Perovskita, siendo evidente la ausencia de este en materiales con estructura tipo NASICON. En este caso la conductividad es principalmente debida al régimen *UDR*.



**Figura 7-3.** Dependencia con la temperatura de la parte real de la conductividad en sistemas LLTO y LTAPO a las frecuencias 30Hz, 100Hz, 300Hz, 1KHz, 3KHz, 10KHz, 30KHz, 100KHz, 300KHz, 1MHz, 10.3MHz y 106.3MHz

### 1. Concentración de Iones Móviles y Entropía del Proceso de Saltos

Para analizar dos de los parámetros más importantes que influyen el proceso de transporte en materiales, la Concentración de Iones Móviles y la Entropía del Proceso de Saltos, se estudió la dependencia de las variables  $\sigma T$  y  $\omega_p$  con la temperatura, utilizando para ello representaciones tipo Arrhenius (Figura 7-4).

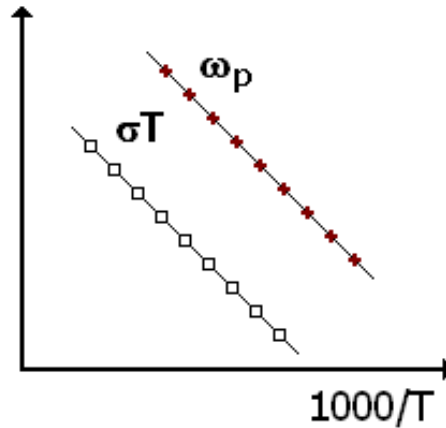


Figura 7-4. Representación tipo Arrhenius para las variables  $\sigma T$  y  $\omega_p$

En estudios anteriores se ha demostrado que la conductividad iónica en sólidos puede expresarse mediante la relación [5]:

$$\sigma T = K_n \omega_p = \left[ \left( (Nq^2)c(1-c)/k \right) * \left( a^2/2d \right) \right] * (\omega_0 \exp(\Delta S_m/k)) * \exp(-E_a/kT) \quad (7.1)$$

donde  $q$  y  $N$  son la carga y la concentración de portadores de carga,  $a$  es la distancia al sitio equivalente del vecino más cercano, siendo  $d$  la dimensionalidad del movimiento de los portadores,  $c$  la probabilidad de estar los sitios estructurales ocupados y  $(1 - c)$  la probabilidad de encontrarse vacíos. En esta expresión  $\omega_0$  es la frecuencia vibracional de los iones en los sitios de la red,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $\Delta S_m$  es el cambio de entropía asociado con la migración de los iones Litio y  $E_a$  es la energía de activación del proceso hopping del salto de los iones Litio.

Los portadores son en su mayoría generados térmicamente; en algunos sistemas donde no existen defectos puntuales (vacantes o iones en sitios intersticiales) estos deben generarse. Esto trae consigo una energía de formación  $E_f$  la cual suele considerarse como parte de la energía de activación  $E_a = E_f + E_{mi}$ , donde  $E_{mi}$  corresponde a la energía de migración de los iones. En aquellos sólidos superiónicos donde el número de portadores es elevado, la energía de formación de portadores  $E_f$  es pequeña frente a  $E_{mi}$ , de tal manera que se puede suponer que  $E_a \approx E_{mi}$  [6].

En general, la conductividad y la frecuencia  $\omega_p$  se hallan térmicamente activadas [7, 8]. En el caso de  $\omega_p$ , esta puede expresarse como:



$$\omega_p = \omega_0 \exp(\Delta S_m/k) \exp(-E_a/kT) = \omega_e \exp(-E_a/kT) \quad (7.2)$$

Debido que el término  $\omega_p$  no está relacionado directamente con la formación de portadores podemos suponer que en la ecuación (7.2), la energía de activación corresponde completamente a la de migración de los portadores de carga; afirmación que no siempre se cumple para el término  $\sigma T$  como se ha mencionado anteriormente.

A partir de las relaciones (7.1) y (7.2) se ha mostrado que las variaciones de los términos  $\sigma T$  y  $\omega_p$  con la temperatura pueden describirse mediante las expresiones:

$$\begin{aligned} \sigma T &= \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \Rightarrow \log \sigma T = -E_a \left(\frac{\log e}{1000k}\right) \left(\frac{1000}{T}\right) + \log \sigma_0 \\ \omega_p &= \omega_e \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \Rightarrow \log \omega_p = -E_a \left(\frac{\log e}{1000k}\right) \left(\frac{1000}{T}\right) + \log \omega_e \\ Y &= A x + B \end{aligned}$$

La variación de la conductividad  $\sigma_{dc}T$  con la inversa de la temperatura para las muestras LLTO y LTAPO es dada en la Figura 7-5a. En el caso de la conductividad Bulk se identifican dos regímenes con sus respectivas energías de activación en cada una de las muestras analizadas, una correspondiente a la región de bajas temperaturas y otra para la región de altas temperaturas. Es interesante notar que a altas temperaturas, las muestras LLTO-05 y LTAPO-02 tienen valores de conductividad  $\sigma_{dc Bulk}$  similares, dentro de la ventana experimental utilizada. A temperatura ambiente (300K) la diferencia que existe entre las muestras LTAPO y LLTO-05 es de 0.6 órdenes de magnitud, aumentado esta a 1.18 en la muestra LLTO-06.

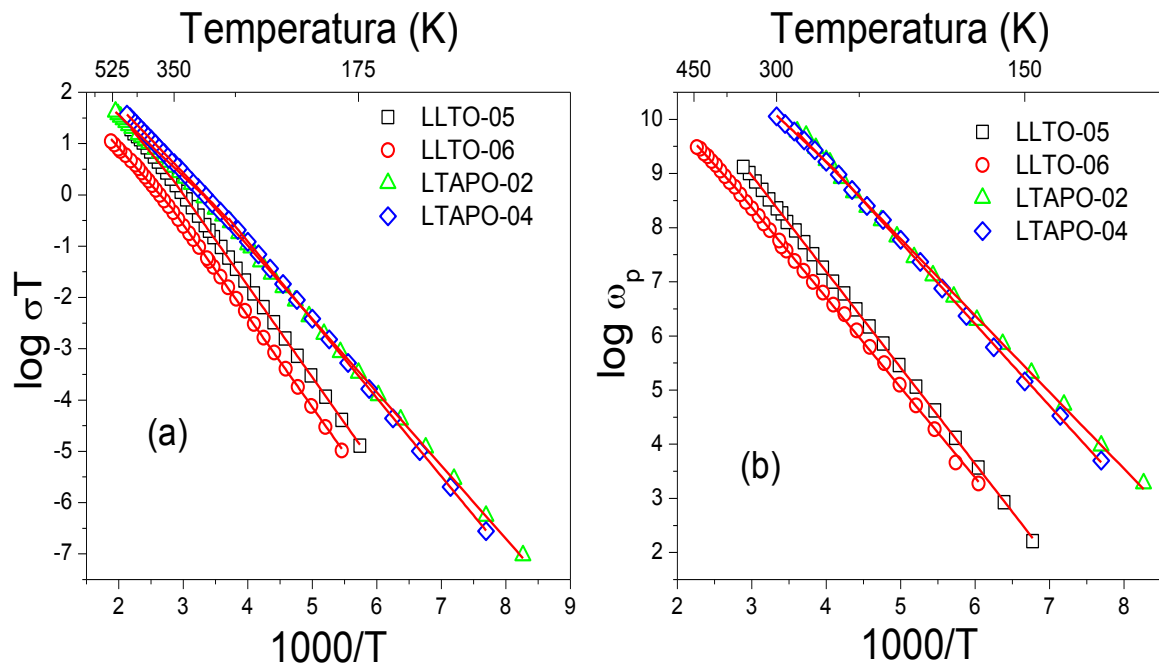


Figura 7-5. Variación de (a)  $\sigma_{dc Bulk}$  y (b)  $\omega_p$  con la temperatura en las muestras LLTO y LTAPO

La frecuencia  $\omega_p$  del paso del régimen dc al régimen ac, la cual puede deducirse de los gráficos de conductividad mediante la expresión de Jonscher cuando  $\sigma(\omega_p) = 2\sigma_0$ . La variación de este parámetro con el inverso de la temperatura es dada en la Figura 7-5b. Las energías de activación deducidas a partir de este parámetro están en concordancia con las obtenidas en la región de bajas temperaturas para la conductividad Bulk.

Los valores de las frecuencias de intento son mayores para las muestras con estructura tipo NASICON (LTAPO) que para las muestras tipo Perovskita (LLTO). A 250K la frecuencia de intento presenta una diferencia de 2 órdenes de magnitud entre las muestras LTAPO y la muestra LLTO-05 y de 2.5 órdenes entre las muestras LTAPO y LLTO-06. Esta es una diferencia importante a tener en cuenta la elevada conductividad  $\sigma_{ac}$  que presentan las cuatro muestras.

### 1.1 Régimen de Bajas Temperaturas

Dado que las variaciones de la conductividad  $\sigma T$  y la frecuencia de intento  $\omega_p$  presentan dos regímenes; centraremos en primer lugar nuestro análisis en la zona de bajas temperaturas, 90K – 300K.

Muestra	log $\sigma T$		log $\omega_p$		$K_n$
	$E_a$	$\sigma_0$	$E_a$	$\omega_e$	
<b>LLTO</b>					
LLTO-05	0.35	229879.37	0.35	1.9391E14	1.1855e-09
LLTO-06	0.35	51184.68	0.35	6.2835E13	8.1459E-10
<b>LLSTO1</b>					
LLSTO1-047	0.35	222233.74	0.35	3.7439E14	5.9358E-10
LLSTO1-044	0.35	66209.45	0.35	1.7392E14	3.8070E-10
LLSTO1-038	0.39	44647.79	0.39	2.5668E13	1.7394E-09
<b>LLSTO2</b>					
LLSTO2-063	0.41	14154.68	0.41	1.4898E13	9.5008E-10
LLSTO2-058	0.40	29335.94	0.40	2.3515E13	1.2476E-09
LLSTO2-054	0.40	51797.64	0.41	3.5116E13	1.4751E-09
LLSTO2-050	0.40	48004.28	0.41	3.7657E13	1.2748E-09
LLSTO2-046	0.40	31972.75	0.40	2.3058E13	1.3866E-09
LLSTO2-042	0.41	18756.85	0.41	8.3718E12	2.2405E-09
LLSTO2-038	0.41	10329.28	0.41	1.3247E12	7.7972E-09
<b>LTAPO</b>					
LTAPO-02	0.28	52517.01	0.28	7.3739E14	7.1220E-11
LTAPO-04	0.30	156027.09	0.30	1.9222E15	8.1171E-11

Tabla 7-1. Valores obtenidos del ajuste lineal de los datos  $\sigma T$  y  $\omega_p$  en el rango de temperaturas 90K – 300K. Los valores de  $K_n$  fueron obtenidos de la relación  $K_n = \sigma_0/\omega_e$

El ajuste de los datos experimentales permite obtener las pendientes y los cortes en el origen de las dos representaciones. A partir de la pendiente se obtiene la energía de activación  $E_a$  y a partir de las extrapolaciones a temperatura infinita los valores  $\sigma_0$  y  $\omega_e$ . Los valores deducidos en cada muestra están recogidos en la Tabla 7-1.

Los valores de la energía de activación determinados a partir de  $\omega_p$  coinciden con los determinados a partir de  $\sigma T$ . Este hecho indica que no existe una creación de vacantes y que la energía de activación medida corresponde a la migración de los iones Litio.

Con el fin de completar este estudio, se ha procedido a analizar el factor pre-exponencial  $\sigma_0$ , determinado a partir de la extrapolación de los valores  $\sigma_{dc}T$  a temperatura infinita (Tabla 7-1). De un modo general, este parámetro se incrementa con el contenido en Litio de las muestras, excepto en el caso de la serie LLSTO2 donde se detectó un máximo en este parámetro en función del contenido en Litio. El comportamiento peculiar del factor pre-exponencial  $\sigma_0$  en LLSTO2 será abordado posteriormente en el Capítulo VIII.

La frecuencia efectiva en el movimiento de los iones Litios [7],  $\omega_e$ , tiene una relación directa con la variación de la entropía de migración (Ecuación 7.2). En muestras con estructura tipo Perovskita existe una proporcionalidad directa entre el parámetro  $\omega_e$  y la conductividad, observándose que las muestras que presentan mayor/menor conductividad tienen los mayores/menores valores de  $\omega_e$ . Los valores de  $\omega_e$  en los compuestos con estructura tipo NASICON son un orden superior a los obtenidos en Perovskitas. Variaciones en  $\omega_e$  podrían estar también causadas por la variación de la frecuencia vibracional de los iones en los sitios ocupados.

A partir de los resultados experimentales, es posible determinar el parámetro  $K_n$  (Tabla 7-1), definido como:

$$K_n = \left( f(Nq^2)c(1-c)/k \right) * (a^2/2d) \quad (7.3)$$

El parámetro  $K_n$  aumenta con la cantidad de portadores de carga, presentando sin embargo características diferentes en cada tipo de muestras. En el caso de muestras con estructura tipo NASICON y Perovskitas LLTO, el comportamiento es el esperado. En la serie LLSTO1, el aumento en Estroncio conlleva una disminución de Litio produciendo una disminución en el factor  $K_n$ ; sin embargo un aumento de este parámetro se detectó en el miembro final de la serie. En las muestras LLSTO2 la tendencia observada es la esperada para el parámetro  $K_n$  con el contenido de Litio; sin embargo en composiciones intermedias este parámetro permanece constante. Estas variaciones en las LLSTO serán abordadas en el Capítulo VIII.

Como se ha mencionado anteriormente, las muestras LTAPO son las que presentan los valores más elevados de conductividad. Dado que el parámetro  $K_n$ , está directamente relacionado con la concentración de portadores de carga y que las muestras LTAPO presentan los valores más bajos para este parámetro, podemos deducir que la

concentración de portadores de carga podría ser un orden de magnitud menor frente a los materiales tipo Perovskita.

Para que el movimiento de los iones tenga lugar es necesario que estos salgan del pozo de potencial asociado a los sitios ocupados. De acuerdo con el planteamiento del modelo *Coupling* de K.L. Ngai la energía de activación del movimiento  $E_a$  esta relacionada con la energía microscópica  $E_m$  (pozo de potencial) mediante la relación  $E_m = (1 - n)E_a$ , donde el término  $n$  es el grado de correlación en el movimiento de los iones. En la Tabla 7-2 son dados los parámetros  $n$ ,  $\beta$ ,  $E_a$ , y  $E_m$  obtenidos en el análisis de los materiales estudiados.

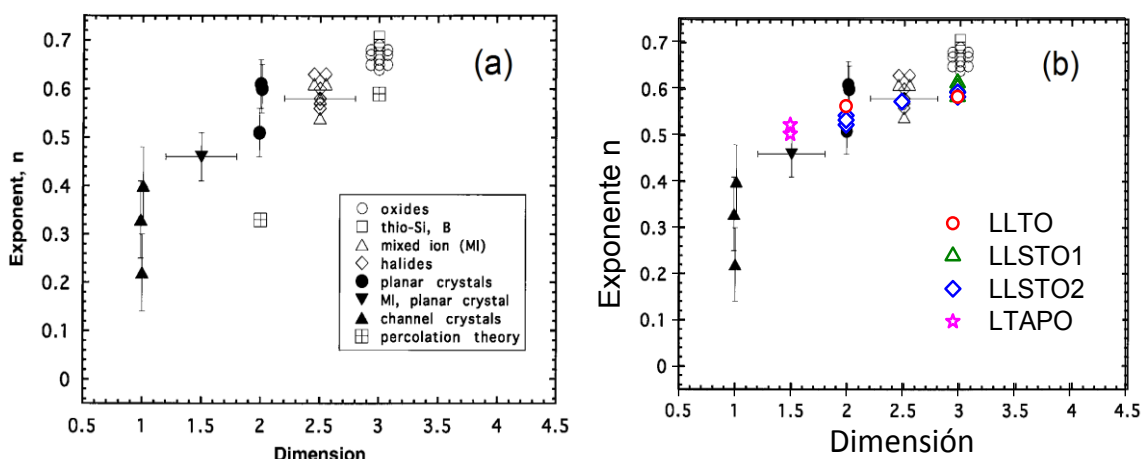
<i>Muestra</i>	$E_a$ (eV)	$\log \omega_p$ (300K)	$\log \sigma_{dc}$ (300K)	$n$	$\beta$	$E_m$ (eV)
<b>LLTO</b>						
LLTO-05	0.35	8.3565	-3.0666	0.58 (174K)	0.42	0.15
LLTO-06	0.35	7.7929	-3.7082	0.56 (201K)	0.44	0.15
<b>LLSTO1</b>						
LLSTO1-047	0.35	<b>8.6587</b>	-2.9695	0.61 (170K)	0.39	0.14
LLSTO1-044	0.35	<b>8.3369</b>	-3.5410	0.60 (180K)	0.40	0.14
LLSTO1-038	0.39	6.8437	-4.3659	0.58 (200K)	0.42	0.16
<b>LLSTO2</b>						
LLSTO2-063	0.41	6.2508	-5.1524	0.54 (190K)	0.46	0.19
LLSTO2-058	0.40	6.6023	-4.6317	0.52 (200K)	0.48	0.19
LLSTO2-054	0.40	6.7192	-4.5239	0.53 (200K)	0.47	0.19
LLSTO2-050	0.40	6.6275	-4.5728	0.57 (210K)	0.43	0.17
LLSTO2-046	0.40	6.5035	-4.7250	0.57 (225K)	0.43	0.17
LLSTO2-042	0.41	5.8423	-5.1292	0.59 (245K)	0.41	0.17
LLSTO2-038	0.41	5.3286	-5.3424	0.58 (200K)	0.42	0.17
<b>LTAPO</b>						
LTAPO-02	0.28	<b>10.1505</b>	-2.5311	0.50 (139K)	0.50	0.14
LTAPO-04	0.30	10.0536	-2.4798	0.52 (150K)	0.48	0.14

Tabla 7-2. Valores  $\log \omega_p$  y  $\log \sigma_{Bulk}$  determinados a 300K y valores  $n$  determinados a temperaturas (señaladas entre paréntesis) en las que el régimen *UDR* es preponderante. Los valores resaltados en azul son obtenidos por medio del ajuste lineal, al no poder medir el dato experimental en la ventana de frecuencia utilizada. Los valores de  $\beta$  y  $E_m$  se determinan con las relaciones  $\beta = 1 - n$  y  $E_m = \beta E_a$

En las muestras estudiadas el valor  $n$  esta comprendido entre los valores 0.5 y 0.61, siendo menor en las muestras con estructura tipo NASICON y mayores en LLSTO. Un estudio realizado por Sidebottom [9] (Figura 7-6a) en un gran número de materiales relaciona el exponente  $n$  de la respuesta *UDR* con la dimensionalidad de los caminos de conducción de los iones en cada uno de los materiales analizados. De acuerdo a sus conclusiones los valores que hemos determinado para los compuestos con estructura tipo Perovskita (Figura 7-6b) presentan en algunos casos movimientos de tipo bidimensional y

otros de tipo tridimensional; destacando el sistema LLSTO2 con muestras ubicadas en las dimensiones 2, 3 e incluso en 2,5, valor relacionado con dimensionalidades intermedias donde los movimientos pueden ser  $2D$  y  $3D$ .

Para los materiales con estructura tipo NASICON (Figura 7-6b) estos valores estarían de acuerdo con una movilidad de menor dimensionalidad a la esperada; indicando movilidades intermedias entre  $1D$  y  $2D$ .



*Figura 7-6. (a) Relación entre el exponente  $n$ , reportado para diferentes materiales, y la dimensión efectiva de los caminos de conducción. La figura es tomada de la Referencia 9 (b) Comparación con los exponentes determinados en los compuestos estudiados en esta Memoria*

Un análisis de los valores  $E_m$  determinados a partir del  $\beta$  calculado por  $IS$ , muestran que los valores de esta energía están comprendidas entre  $0.14eV$  y  $0.195eV$ , siendo algo menores en las muestras con estructura tipo NASICON. En el caso de las muestras tipo Perovskitas los valores son menores en LLSTO1 que en LLTO y estos a su vez menores que LLSTO2. Sin embargo, el análisis muestra que los valores de la conductividad de la familia LLSTO1 son comparables a los de la familia LLTO. Este hecho se relaciona con un grado de correlación más alto en las Perovskitas dopadas con Estroncio.

En los materiales con estructura tipo NASICON, los valores de la energía microscópica deducidos de  $IS$  son bajos. Además, en estas muestras los valores de la energía de activación  $E_a$  son las más bajas de las determinadas para las muestras en estudio. Del análisis de los valores  $E_a$  y  $E_m$  se deduce que el grado de correlación en este tipo de materiales es bajo.

## 1.2 Régimen de Altas Temperaturas

Un análisis de los valores de conductividad muestra una clara desviación del comportamiento Arrhenius medido a altas temperaturas en todos los compuestos estudiados. Para estudiar la conductividad en el rango  $300K - 500K$  en los mejores conductores fue necesario ampliar el rango de frecuencia hasta los GHz. En el caso del

parámetro  $\omega_p$ , esta desviación solo pudo ponerse de manifiesto en las muestras LLTO-06 y LTAPO-04. Los parámetros obtenidos en el análisis de muestras LLTO y LTAPO están incluidos en la Tabla 7-3.

Muestra	log $\sigma T$		log $\omega_p$		$K_n$
	$E_a$	$\sigma_0$	$E_a$	$\omega_e$	
<b>LLTO</b>					
LLTO-05	0.31	48261.409	---	---	---
LLTO-06	0.28	6052.015	0.27	3.9989E12	1.5134E-09
<b>LTAPO</b>					
LTAPO-02	0.24	8713.648	---	---	---
LTAPO-04	0.26	22187.072	0.25	2.1717E14	1.0216E-10

Tabla 7-3. Parámetros deducidos en el régimen de altas temperaturas a partir de  $\sigma T$  y  $\omega_p$ . Los valores de  $K_n$  fueron obtenidos a partir de la expresión  $K_n = \sigma_0/\omega_e$ .

En todos los casos estudiados, la energía de activación  $E_a$  disminuye al subir la temperatura, presentando el mayor cambio de  $\sigma T$  en LLTO-06 ( $0.07eV$ ). La disminución de energía de activación detectada en LLTO-05, LTAPO-02 y LTAPO-04 es  $0.04eV$  (Comparar Tablas 7-1 y 7-3). Los valores de  $E_a$  determinados a partir de  $\omega_p$  son similares a los obtenidos a partir de  $\sigma T$  (valores inferiores en  $0.01eV$ ).

Si se tienen en cuenta para la muestra LLTO-06 los valores de  $E_m$  (Tabla 7-2) y el de  $E_\sigma = 0.28eV$  deducido a alta temperatura, el valor de  $n$  obtenido a partir de la expresión  $E_m = (1 - n)E_\sigma$  fue 0.45, que es inferior al determinado a bajas temperaturas. En las muestras LLTO-05, LTAPO-02 y LTAPO-04 los valores de  $n$  obtenidos fueron 0.52, 0.42 y 0.45 respectivamente. En todos los casos se observa una disminución de  $n$  con la temperatura confirmando la variación observada en el Capítulo IV (Figura 4-14). Este hecho indica que el grado de correlación en el movimiento del Litio disminuye al aumentar la temperatura.

Los términos  $\sigma_0$  y  $\omega_e$  presentan tendencias similares, disminuyendo estos con el aumento de la temperatura (Comparar Tablas 7-1 y 7-3). El término  $\omega_e$  (Relación (7.2)) se ve afectado principalmente por el cambio de entropía  $\Delta S$ ; en este caso podemos asumir que al aumentar la temperatura la variación en el cambio de entropía asociado a la migración de los iones disminuye.

Como se mencionó en la sección anterior, el parámetro  $K_n$  está relacionado directamente con la concentración de portadores de carga; en este caso al aumentar la temperatura el valor de este término aumenta evidenciando que la cantidad de portadores efectivos varía con la temperatura. En el caso de la muestra tipo Perovskita LLTO-06 el aumento es de 1,7 veces su valor a bajas temperaturas; en los materiales con estructura tipo NASICON también existe un aumento del número de portadores siendo este alrededor de 1,26 para LTAPO-04 (Comparar Tablas 7-1 y 7-3).

## **2. Procesos de Relajación en Resonancia Magnética Nuclear**

En este apartado vamos a analizar los resultados obtenidos con la técnica *RMN* sobre los procesos de relajación espín-espín y espín-red en el rango de temperaturas entre 160K y 500K. En artículos anteriores se ha demostrado que la relajación espín-espín  $T_2$  está dominada por las interacciones dipolares Litio-Litio mientras que la relajación espín-red  $T_1$  es principalmente debida a la variación de las interacciones cuadrupolares del Litio con su entorno. De un modo general, los parámetros  $1/T_1$  y  $1/T_2$  no varían cuando los iones Litio están fijos en la red. Cuando el movimiento comienza, el parámetro  $1/T_1$  aumenta y el parámetro  $1/T_2$  disminuye. Los valores de  $1/T_1$  pasan por un máximo cuando el tiempo de residencia de los iones Litio en los sitios estructurales es  $\tau_R = \omega_L^{-1} \sim 10^{-8}s$  (Donde  $\omega_L$  es la frecuencia de trabajo en *RMN*).

El estudio de la variación del parámetro  $1/T_2$  con la temperatura permite obtener información de interés sobre la dinámica del Litio. La temperatura a la que este parámetro decrece, es aquella en la que el tiempo de residencia en los sitios estructurales es cercano a  $1/\gamma H_{loc}$ , donde  $\gamma$  es la constante giromagnética y  $H_{loc}$  son los campos locales a los que está sometido el núcleo. En los dos sistemas estudiados, el tiempo de residencia es próximo a  $10^{-4}s$ .

En general el aumento del parámetro  $1/T_1$  se produce cuando el parámetro  $1/T_2$  disminuye. Sin embargo en el caso de las muestras con estructura tipo Perovskita, el aumento de  $1/T_1$  se produce a temperaturas menores de las que disminuye  $1/T_2$ , indicando la existencia de movimientos locales a corta distancia que no afectan la distancia media entre átomos de Litio. Estos movimientos han sido asociados a la relajación *NCL* detectada con Impedancia Compleja.

El movimiento de los iones Litio entre sitios vecinos (movimientos tipo Hopping) puede ser estudiado a través de los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$ , los cuales se expresan a través de las siguientes relaciones [10, 11]:

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau}{1+(\omega_0\tau)^{1+\beta}} + \frac{4\tau}{1+(2\omega_0\tau)^{1+\beta}} \right] \quad (7.4)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{C'}{2} \left[ 3\tau + \frac{5\tau}{1+(\omega_0\tau)^{1+\beta}} + \frac{2\tau}{1+(2\omega_0\tau)^{1+\beta}} \right] \quad (7.5)$$

donde  $C$  y  $C'$  dependen de las interacciones magnéticas que causan la relajación nuclear,  $\beta$  es una constante que tiene en cuenta los efectos de correlación en el movimiento de los iones Litio y  $\tau$  es el tiempo de residencia en los sitios estructurales.

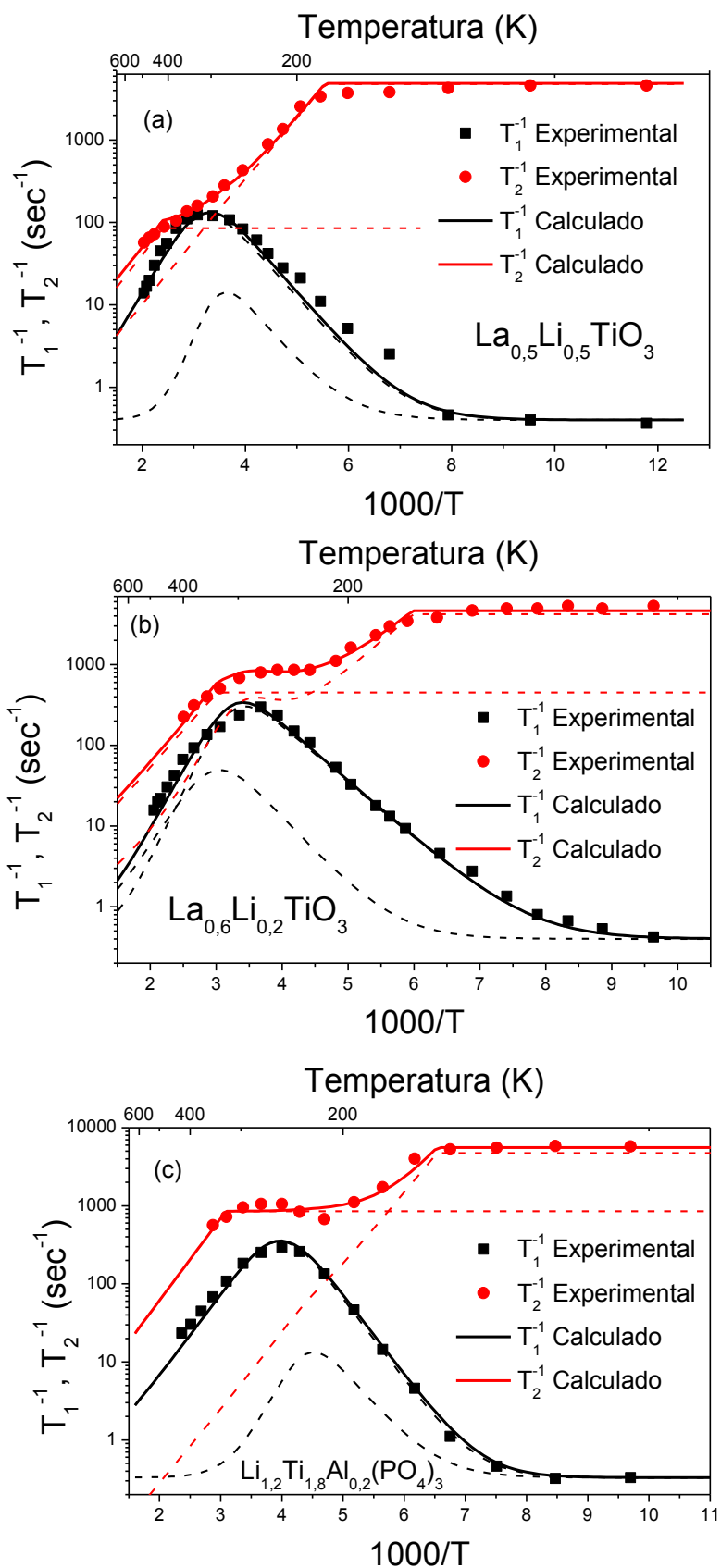


Figura 7-7. Dependencia de los tiempos de relajación espín-red ( $T_1$ ) y espín-espín ( $T_2$ ) con la temperatura en (a) LLTO-05, (b) LLTO-06 y (c) LTAPO-02



La dependencia de  $\tau$  con la temperatura viene dada por la expresión:

$$\tau = \tau_0^R \exp(E_M^R/kT) \quad (7.6)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $\tau_0^R$  es el tiempo de residencia a temperatura infinito y  $E_M^R$  es la energía de activación deducida de la rama de alta temperatura del máximo de  $1/T_1$ . La energía de activación deducida de la rama de baja temperatura del máximo, designada energía microscópica, es dada por la expresión  $E_M^R\beta$ . El valor de  $\beta$  esta relacionado con el valor  $n$ , deducido de la variación de la conductividad con la frecuencia a través de  $\beta = 1 - n$  [12].

En las tres muestras presentadas en la Figura 7-7 los máximos de  $T_1^{-1}$  son claramente asimétricos, siendo menor esta característica para el sistema con estructura tipo NASICON. Esta asimetría es debida a la correlación en el movimiento de los iones (parámetro  $\beta$ )

El ajuste de las variaciones observadas en los tiempos de relajación  $T_1^{-1}$  y  $T_2^{-1}$  requiere la utilización de dos mecanismos de relajación diferentes para las zonas de alta y baja temperatura. En este análisis se han usado las expresiones:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{BT}} + \frac{1}{T_1^{AT}} + \frac{1}{T_1^{PAR}} \quad (7.7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{BT}} + \frac{1}{T_2^{AT}} + \Delta\omega \quad (7.8)$$

donde los términos  $BT$  y  $AT$  corresponden a los mecanismos de baja y alta temperatura;  $(T_1^{PAR})^{-1}$  y  $\Delta\omega$  describen la interacción de los iones Litio con impurezas paramagnéticas y núcleos vecinos. A bajas temperaturas la contribución de  $(T_1^{PAR})^{-1}$  y  $\Delta\omega$  comienzan a ser importantes debido a la ausencia de movimiento.

En Perovskitas, la separación de los dos mecanismos de relajación es mayor en la muestra LLTO-06 que en LLTO-05. Este hecho ha sido asignado a la existencia de movimientos bidimensionales de Litio en la muestra LLTO-06. Estos dos mecanismos son difíciles de separar en la muestra LLTO-05 en la que la movilidad de Litio es tridimensional. En LTAPO-02 la presencia de los dos mecanismos de relajación produce dos bajadas de  $T_2^{-1}$ . La presencia de dos máximos de relajación, detectadas en  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTPO) [13] no llegan a resolverse en LTAPO-02, debido al ensanchamiento de los máximos.

El empleo de las expresiones (7.7) y (7.8) se ha hecho para explicar los dos mecanismos de movilidad detectadas en las Figuras 7-6. Los parámetros deducidos en el ajuste de las curvas de relajación, están incluidos en la Tabla 7-4. El ajuste de los datos experimentales ha permitido deducir la variación de los tiempos de residencia ( $\tau$ ) del Litio en los sitios estructurales con la temperatura.

Muestra	Baja Temperatura				Alta Temperatura			
	$\tau_0$	$E_M$	$\beta$	$E_m$	$\tau_0$	$E_M$	$\beta$	$E_m$
LLTO-05	7.2E-15	0.35	0.43	0.15	3E-12	0.23	0.65	0.15
LLTO-06	1.7e-14	0.35	0.4	0.14	1.2E-12	0.26	0.54	0.14
LTAPO-02	1.2e-15	0.31	0.60	0.19	6E-13	0.21	0.95	0.20

Tabla 7-4. Parámetros obtenidos del ajuste de las curvas de  $1/T_1$  y  $1/T_2$  presentados en la Figura 7-7

En la Tabla 7-4, se puede observar que los valores de  $E_m$ ,  $\beta$  y  $E_M$  deducidos para Perovskitas son próximos a los obtenidos a partir de las curvas de conductividad. Este hecho indica que la utilización de los mismos rangos de frecuencias y temperaturas permite estudiar los mismos procesos de relajación con ambas técnicas.

En LTAPO-02, el valor determinado para la energía de activación  $E_M$  ( $0.31\text{eV}$ ) a bajas temperaturas difiere levemente del dato obtenido por *IS* ( $0.28\text{eV}$ ); para altas temperaturas existe también una leve diferencia pero en esta zona es mayor el valor determinado por *IS*. Por otro lado, los valores de  $\beta$  y  $E_m$  difieren de los determinados por las medidas de conductividad. En particular los valores de  $n$  medidos a baja temperatura son 0.5 en *IS* y 0.4 en *RMN*. La diferencia observada en el parámetro  $n$  con las dos técnicas sugiere que el modelo *Coupling* no se aplica en la familia de materiales con estructura tipo NASICON. Un estudio de esta diferencia se llevara a cabo en la siguiente sección.

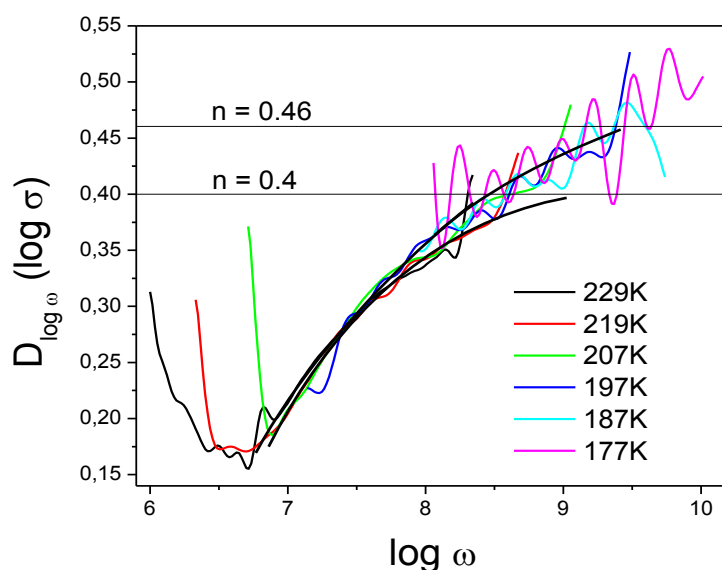
### 3. Resolución de la Aparente Discrepancia del Modelo *Coupling* en Compuestos LTAPO

La discrepancia determinada en la sección anterior en la aplicación del modelo *Coupling* [14] a las muestras LTAPO viene expresada por la diferencia en los resultados obtenidos para la energía microscópica cuando esta se determina a través de los resultados de *IS* y *RMN*.

La búsqueda de la causa de esta discrepancia nos ha llevado a un estudio de la variación de los parámetros  $n$  y  $\beta$  con la temperatura. Los análisis realizados con *RMN* se basan en la existencia de un único valor de  $\beta$  para cada uno de los mecanismos de relajación detectados en la Figura 7-7. Sin embargo, el estudio de la derivada de la conductividad en función de la frecuencia para distintas temperaturas ha mostrado que el parámetro  $n$  varía con la temperatura. Este hecho hace necesario que la comparación entre los dos métodos se lleve a cabo en el mismo rango de temperaturas en *IS* y *RMN*.

Con el fin de definir mejor los valores de  $n$  se procedió a generar una curva máster para la función derivada usando los resultados experimentales obtenidos en el rango de temperatura  $177\text{K} - 229\text{K}$  (Figura 7-8), que corresponde a la región en la cual el tiempo de relajación  $T_2$  empieza a descender dando lugar a movimientos a larga distancia en el Litio (Figura 7-7c). Para generar una curva máster (Figura 7-8) basados en el conocido principio de superposición tiempo-temperatura [15] se desplaza los resultados de la

derivada hacia valores más altos de frecuencia buscando que todos colapsen sobre la misma curva y tracen el comportamiento habitual donde se reconocerían el mínimo asociado a la conductividad Bulk y la dispersión del régimen *UDR*. Aunque los resultados presentan ruido que puede hacer difícil la obtención de la curva master, se puede concluir que los resultados se superponen. Sin embargo, el ajuste de la curva master generada no puede resolverse con una única función derivada, localizándose las respuestas entre curvas que requieren valores de  $n$  entre 0.4 y 0.46, como puede determinarse en la Figura 7-8.



*Figura 7-8.* Curva máster para la  $D_{\log \omega}(\log \sigma)$  obtenida a través del desplazamiento en frecuencia de los resultados de *IS* en la región de temperatura entre 175K y 230K

La curva master definida en la Figura 7-8 pone de manifiesto la necesidad de analizar varios órdenes de magnitud en frecuencia para definir el valor  $n$  correspondiente a la correlación de los iones en el proceso de conducción. De acuerdo a las investigaciones de H. Jain *et al.* [16] la ley de potencia que representa el régimen *UDR* es sensible a la ventana de frecuencia escogida para el análisis; siendo necesario en algunos casos como mínimo dos órdenes de magnitud en frecuencia para poder determinar correctamente el valor  $n$ . En nuestro análisis de las Perovskitas LLSTO2-05 (Figura 4-10) y LLTO-06 (Figura 4-12) hemos determinado la necesidad de dos décadas de frecuencia para el plateau asociado a  $n$  en la derivada. Para el caso de LTAPO-04 el plateau asociado a  $n$  a 120K cubre casi tres décadas de frecuencia.

El estudio de la muestra LTAPO-02 (Figura 7-8) mostro que el valor de  $n$  que mejor ajusta el tramo de bajas temperaturas está comprendido entre 0.4 y 0.46 debido que al generar la curva master los resultados experimentales no se superponen perfectamente; este hecho indica que la variación en el parámetro  $n$  es menor que el deducido en un rango menor de frecuencias para las distintas temperaturas.

Este análisis permite deducir un valor de  $\beta$  entre 0.6 y 0.54 para el rango de temperatura entre 170K y 230K. El valor de  $\beta$  deducido a partir de los datos *RMN* en el mismo rango de baja temperatura fue 0.6 que esta cerca de los valores deducidos con *IS*.

Este hecho nos lleva a concluir que la comparación solo es válida si se lleva a cabo en los mismos valores de frecuencia y temperatura. El valor  $n = 0.5$  de la Tabla 7-1 fue obtenido a  $139K$ , que es una temperatura inferior a la utilizada en RMN para determinar este parámetro. La comparación del valor de  $\beta$ , a través de IS, en el tramo de altas temperaturas no es posible debido a que el fenómeno dispersivo con el que se define el parámetro  $n$  se desplaza fuera de la ventana experimental de frecuencias para este tramo de temperatura.

Con el fin de confirmar los valores de  $n$  obtenidos con el criterio de la derivada, se procedió al ajuste de los datos experimentales con circuitos equivalentes (Ajustes CNLS, Ver Anexo 2). En este ajuste se utilizó la asociación (RCQ[RQ]) obteniendo los resultados que se describen en la Figura 7-9. Con fines comparativos se procedió a realizar un estudio paralelo en la muestra LLTO-05 que presenta la misma simetría ( $R\bar{3}c$ ) y dimensionalidad que el compuesto LTAPO-02.

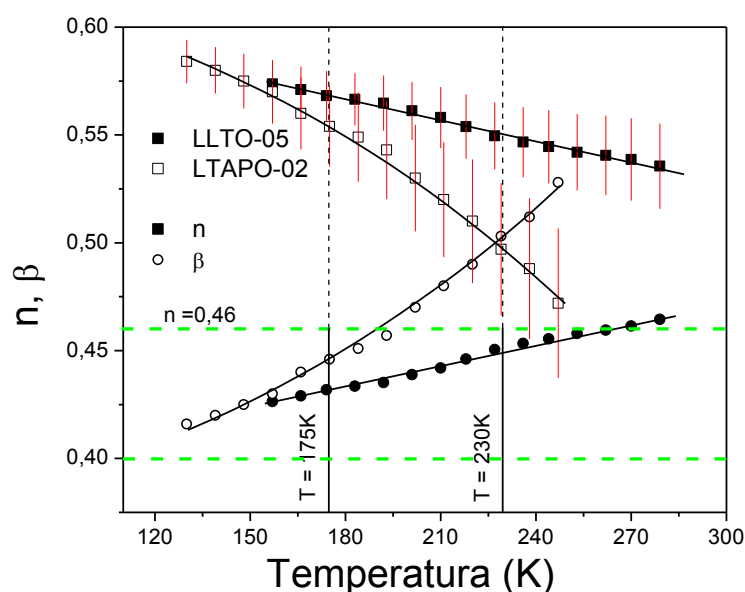


Figura 7-9. Variación con la temperatura de los parámetros  $n$  (cuadrados) y  $\beta$  (círculos) para las muestras LLTO-05 (símbolos cerrados) y LTAPO-02 (símbolos abiertos). Datos obtenidos por ajustes CNLS a través de circuitos equivalentes

El error relativo que se presenta en la Figura 7-9 se determinó al tener en cuenta los planteamientos de H. Jain *et al.* [16] donde se concluye la influencia de la ventana experimental de frecuencia sobre la aplicación de ajustes CNLS. En el caso de la muestra LTAPO-02 el error relativo es mayor a medida que aumenta la temperatura debido a que el término  $n$  es menor y se requieren más décadas de frecuencia para llegar a un buen ajuste del parámetro. El análisis de esta figura muestra dos hechos importantes, en primer lugar que los valores de  $n/\beta$  bajan/suben mucho más rápido en los compuestos con estructura tipo NASICON que en los compuestos tipo Perovskita. En segundo lugar, que los valores deducidos con el método CNLS y la derivada difieren más para LTAPO-02.

Retomando el tratamiento eléctrico de las muestras LTAPO, se determinó por medio de la derivada, la presencia de una nueva contribución Bulk a la izquierda del mínimo

principal (Figura 5-13), la cual tras un cuidadoso proceso de sinterización fue reducida, aunque un remanente de dicha contribución siempre es detectado. La presencia de esta heterogeneidad conlleva un desplazamiento del mínimo y una variación de los plateaus asociados a la conductividad dc y al régimen dispersivo *UDR* (definición del parámetro  $n$ ) en las curvas de la función derivada.

De los resultados deducidos por los dos métodos “Derivada y *CNLS*” se deduce que el valor más real es el obtenido por el primer método ya que tiene en cuenta la heterogeneidad intrínseca de la muestra. Este hecho justifica la utilización de un valor promedio de  $\beta$  en el tramo de bajas temperaturas (0.6) y en el de altas temperaturas (0.8) en los ajustes de los procesos de relajación en la técnica *RMN* (Figura 7-7). En el caso de los materiales tipo Perovskita esta dificultad no se da debido que las muestras no presentan heterogeneidades de este tipo.

El análisis de los desplazamientos del mínimo de la derivada utilizado para la elaboración de la curva master en función del inverso de la temperatura es dado en la Figura 7-10. A partir de esta figura se deduce que la variación representada esta activada térmicamente con una energía  $E_a = 0.32\text{eV}$ . A partir de los parámetros  $n$  y  $E_a$  determinados en este estudio se dedujo para la muestra LTAPO-02 una energía microscópica en torno a  $E_m = 0.18 \pm 0.01$ ; dichos resultados acercan los resultados determinados por las dos técnicas de estudio teniendo en cuenta el rango de frecuencias y temperaturas en las que trabajan los dos procedimientos y permite resolver la aparente discrepancia, demostrando la validez del modelo *Coupling* en la muestra LTAPO-02.

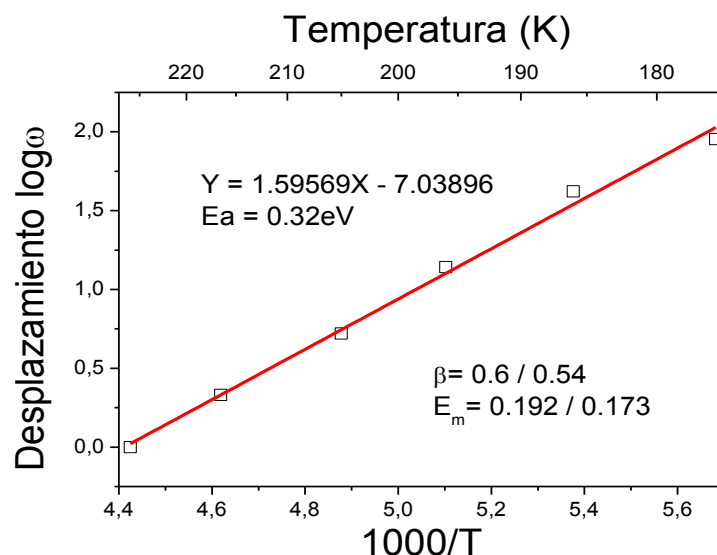


Figura 7-10. Representación del Desplazamiento en el  $\log \omega$  para cada temperatura en la generación de la curva máster de la Derivada

El valor de la energía de activación  $E_a$  deducido en la Figura 7-10 en el rango de temperaturas 177K–229K difiere del determinado a partir de los valores de  $\sigma T$  y  $\omega_p$  en el rango de temperaturas 100K – 300K (Figura 7-5).

Con el fin de analizar la diferencia de valores de energía de activación deducidos en distintos rangos de temperatura para el mecanismo de conductividad, se ha analizado la variación de la energía de activación local en función de la inversa de la temperatura (Figura 7-11). La existencia de dos regímenes en las curvas de conductividad produciría curvas compuestas por dos tramos planos y un régimen de transición entre ambos. Esta predicción es respetada en la curva correspondiente a las Perovskitas LLTO en las que se detecta el primer tramo y la transición sin llegar a detectarse el segundo tramo que requiere mayores temperaturas que las utilizadas en este estudio.

En la muestra LTAPO-02 el comportamiento observado es similar para la zona de bajas temperaturas  $T \leq 175K$  y se determina una región de transición mayor que en las Perovskitas. La diferencia más importante detectada en la curva del material con estructura tipo NASICON es la subida de la energía de activación local a valores cercanos a  $0.31 \text{ eV}$  en valores de  $1000/T$  de 4.4 y una depresión de valores de la energía cercanos a  $0.24 \text{ eV}$  en  $1000/T$  igual a 3.33. El valor de la energía de activación del máximo coincide con el deducido a partir de la Figura 7-10 en la misma región de temperatura ( $177K - 229K$ ).

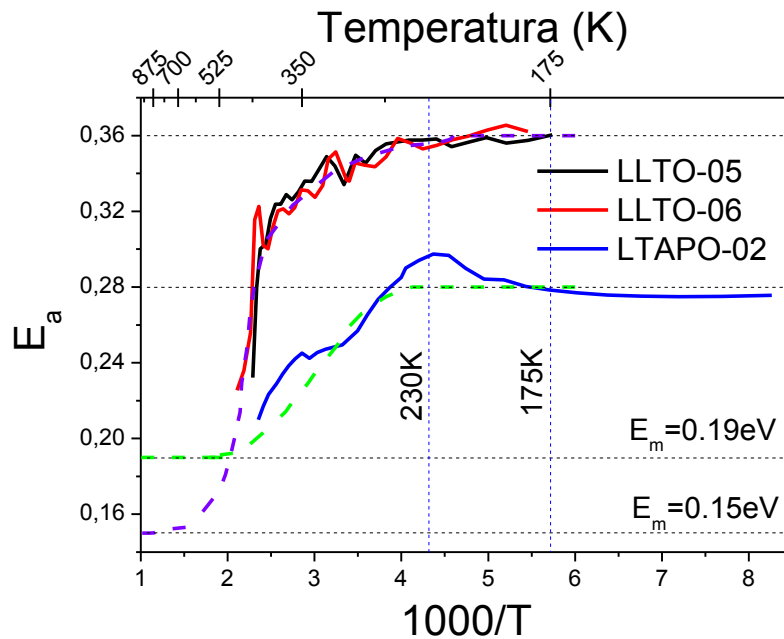


Figura 7-11. Variación de la Energía de Activación con la Temperatura en las muestras LLTO y LTAPO-02

Se puede destacar además que los cambios en el comportamiento de la energía de activación se dan en las mismas regiones de temperatura donde el inverso del tiempo de relajación espín-espín  $T_2^{-1}$  empieza a descender, relacionando de esta manera el inicio de los movimientos a larga distancia con la reducción de la energía de activación del primer tramo de temperaturas que lleva consigo una disminución de la correlación de los iones móviles.

En el caso que la energía microscópica  $E_m$  no varíe con la temperatura, la variación observada en  $E_a$  estaría asociada a una variación continua del parametro  $\beta$  entre el

primer y segundo tramo detectado en la Figura 7-11. Esta variación cumpliría con la relación propuesta en el modelo *Coupling*  $E_m = \beta E_a$  indicándonos la existencia de un cambio progresivo del grado de correlación en el movimiento de los iones.

Del análisis del comportamiento de la Energía de activación local con la temperatura en las muestras LLTO (Figura 7-11), se observa que esta magnitud permanece constante por debajo de un determinado valor de  $1000/T$ , a partir del cual empieza a presentarse una variación considerable cuando la temperatura aumenta y que debe en principio ser compensada por el valor de los parámetros de correlación  $\beta = 1 - n$  para mantener constante la energía microscópica y así cumplir con el modelo *Coupling*.

En el caso de la muestra LTAPO-02, como ya se mencionó anteriormente otras características deben tenerse en cuenta a la hora de analizar la variación en la Figura 7-10; donde es claro que el comportamiento de la energía de activación es más complejo que en Perovskitas. Dicho comportamiento parece estar asociado al proceso de generación de vacantes sugerido en la interpretación de los datos *RMN* en el mismo rango de temperatura [17]. Esta variación no ha sido observada en las Perovskitas LLTO donde no parece existir un proceso de generación de Vacantes que condicionen la conductividad.

#### *4. Análisis del Término Vibracional*

En el estudio desarrollado en esta Memoria, el análisis del término vibracional,  $\omega_p$ , tiene especial relevancia al estar relacionado con el tiempo de residencia en los sitios estructurales y los Coeficientes de Difusión de los iones Litio. Un estudio de la variación de  $\omega_p$  con la temperatura fue llevado a cabo en la Figura 7-5, en la que pudo ser determinado el parámetro  $\omega_e$  mediante extrapolación a temperatura infinita. Sin embargo en el caso de la muestra LTAPO-02, la presencia de dos contribuciones de Bulk detectadas en la curva de conductividad hace más recomendable la determinación de un parámetro  $\omega_p$  medio mediante la curva del Módulo Eléctrico (Figura 5-12d). Esta determinación proporciona un valor de  $\omega_e = 1.1175 \times 10^{14}$  que es 7 veces menor al presentado en la Tabla 7-1.

Los inconvenientes en la aplicación de la representación del Módulo Eléctrico se han generado debido a la inclusión del parámetro  $\varepsilon'(\infty)$ , el cual no se relaciona con los procesos de transporte iónico sino con procesos de polarización de la red cristalina [18]. Cuando se abordó en el capítulo VI el estudio del régimen *NCL* se observó que para el caso de muestras con estructura tipo NASICON, el parámetro  $\varepsilon'(\infty)$  toma valores bajos; motivo por el cual la determinación del término  $\omega_p$  mediante el máximo de la representación de la parte imaginaria del Módulo Eléctrico puede ser acertada en el caso del compuesto LTAPO-02.

Antes de abordar el estudio de la entropía de migración a partir de los valores de  $\omega_e$ , es preciso estimar los valores de la frecuencia de vibración  $\omega_0$ , la cual está relacionada con la frecuencia de intento  $\omega_p$  por medio de la relación (7.2). De acuerdo con lo

expuesto por Almond *et al.* [7], la frecuencia de vibración  $\omega_0$  puede ser estimada con la expresión:

$$\omega_0 = \sqrt[2]{E_m/2ma^2} \quad (7.9)$$

donde  $m$  es la masa del ion móvil ( $Li = 1.1527 \times 10^{-26} Kg$ ),  $a$  es la distancia de salto y  $E_m$  es la energía microscópica. La utilización de la técnica de Difracción de Neutrones *ND* ha permitido determinar la distancia de salto entre los sitios estructurales vecinos; esta distancia es  $3.87\text{\AA}$  para LLTO-05 [19],  $3.80\text{\AA}$  para LLTO-06 [20] y  $3.50\text{\AA}$  para LTAPO-02 [21]; a partir de estos resultados es posible determinar en nuestro caso la frecuencia de vibración fundamental, valores expuestos en la Tabla 7-5. En ella puede observarse que para las tres muestras analizadas el parámetro  $\omega_0$  es cercano.

En las tres muestras analizadas se han distinguido dos regímenes de conductividad en los que la energía de activación  $E_a$  varía. Una extrapolación de estos datos a temperatura infinita permite deducir los valores de  $\omega_e$  en los dos rangos de temperatura analizados.

<i>IS</i>	$E_m(eV)$	$\omega_0$	$\omega_e$	$\Delta S/k_B$
$La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$	0.15	$2.64 \times 10^{12}$	$1.94 \times 10^{14}$	4.30
$La_{0.6}Li_{0.2}TiO_3$	0.15	$2.69 \times 10^{12}$	$6.28 \times 10^{13}$	3.17
$Li_{1.2}Ti_{1.8}Al_{0.2}(PO_4)_3$	0.18	$3.28 \times 10^{12}$	$1.12 \times 10^{14}$	3.53

<i>RMN</i>	$E_m(eV)$	$\omega_e BT$	$\omega_e AT$
$La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$	0.15	$1.39 \times 10^{14}$	$3.33 \times 10^{11}$
$La_{0.6}Li_{0.2}TiO_3$	0.14	$5.88 \times 10^{13}$	$8.33 \times 10^{11}$
$Li_{1.2}Ti_{1.8}Al_{0.2}(PO_4)_3$	0.19	$8.33 \times 10^{14}$	$1.67 \times 10^{12}$

Tabla 7-5. Valores de  $\omega_0$  determinados a partir de la relación (7.9). Valores  $\omega_e$  extrapolados a partir de  $\omega_p$  a temperatura infinita en el rango de baja temperatura. En el caso de la técnica *RMN* los valores de  $\omega_e$  fueron deducidos a partir de los tiempos de residencia  $\tau_R$

Los valores de  $\omega_e$  obtenidos con las dos técnicas en el tramo de bajas temperaturas están en buen acuerdo. La comparación de los valores obtenidos en alta y baja temperatura a través de *RMN* muestra una diferencia de dos a tres órdenes de magnitud que indica que el movimiento de baja temperatura tiene un carácter más vibracional que el de alta temperatura.

A partir de los valores de  $\omega_0$  y  $\omega_e$  es posible calcular la variación de la entropía de migración del movimiento en el tramo de bajas temperaturas (Tabla 7-5). En esta tabla se puede observar que la variación de la entropía para la muestra LLTO-05 es mayor que en los otros dos compuestos, donde la variación es superior para LTAPO-02 que para LLTO-06, aunque la diferencia entre estas últimas es baja. El valor de  $\Delta S/k_B$  para LLTO-05 pone de manifiesto el movimiento más desordenado en este compuesto siendo un poco más ordenado en las otras dos muestras donde para LLTO-06 hay una distribución de planos ricos/pobres en vacantes a lo largo del eje  $c$  y en LTAPO-02 los caminos de conducción están definidos por los sitios estructurales  $M_1$  y  $M_3$ .



Con el fin de comparar los datos de conductividad de *IS* y *RMN* se ha procedido a estimar los tiempos de residencia en los sitios cristalinos en las dos regiones de temperatura. De la extrapolación de estos valores a temperatura infinita se deduce el tiempo de residencia  $\tau_0$  para cada tramo de temperatura. En el caso de la Espectroscopia de Impedancia estos valores solo pudieron ser obtenidos en la zona de baja temperatura (Tabla 7-6).

Muestra	IS	RMN	
	BT	BT	AT
LLTO-05	$5.15 \times 10^{-15}$	$7.2 \times 10^{-15}$	$3 \times 10^{-12}$
LLTO-06	$1.59 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^{-14}$	$1.2 \times 10^{-12}$
LTAPO-02	$8.93 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-15}$	$6 \times 10^{-13}$

Tabla 7-6. Valores de  $\tau_0$  ( $s^{-1}$ ) determinados a través de las técnicas *RMN* e *IS*

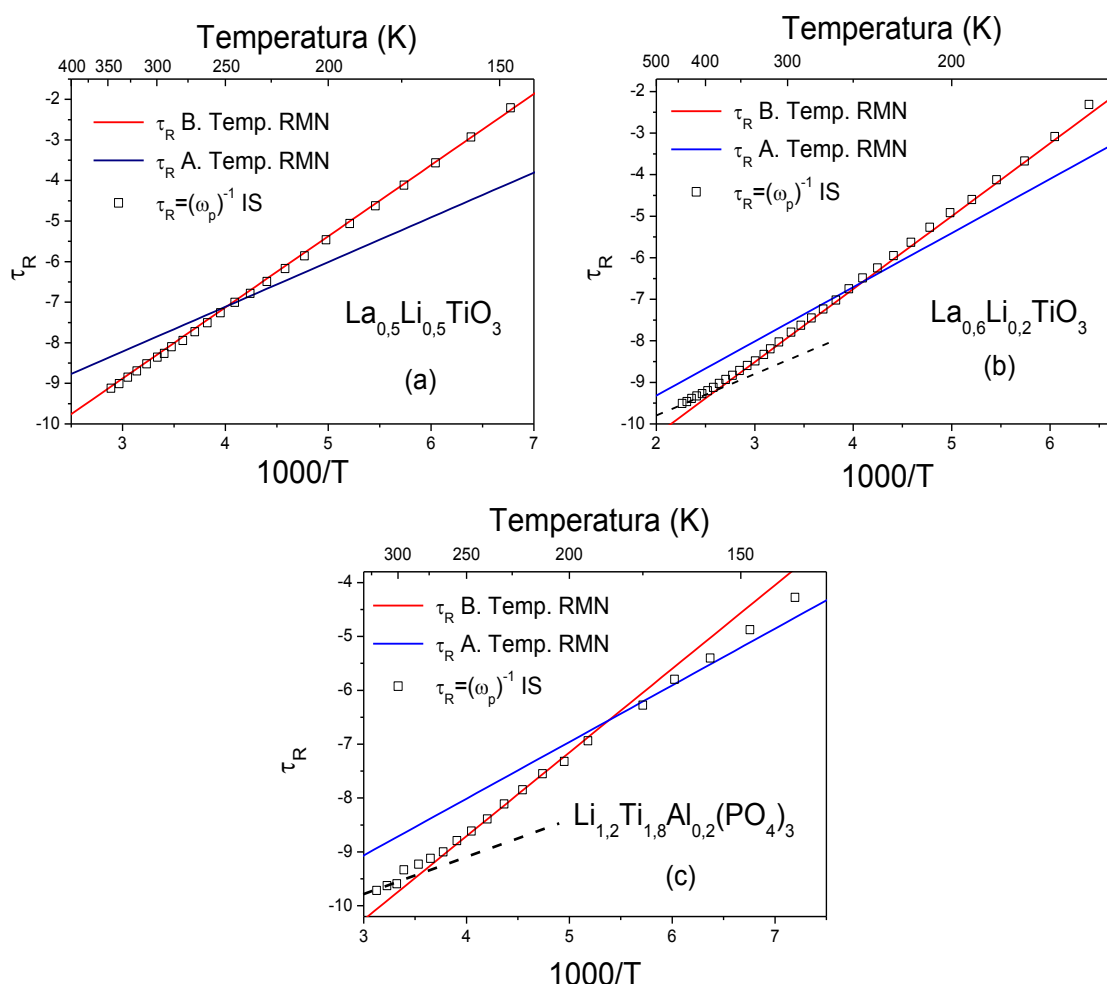


Figura 7-12. Variación  $\tau_R$  frente a  $1000/T$  para los datos obtenidos a través de *RMN* e *IS* con la relación  $\tau = \omega_p^{-1}$  en los compuestos (a) LLTO-05, (b) LLTO-06 y (c) LTAPO-02

Un análisis de esta tabla muestra para los materiales tipo Perovskita un buen acuerdo entre los valores deducidos de las dos técnicas en el tramo de bajas temperaturas, siendo imposible la comparación en el tramo de altas. En el compuesto LTAPO-02 existe una diferencia entre los valores determinados a bajas temperaturas con las dos técnicas.

En la Figura 7-12 se representa la evolución de los tiempos de residencia  $\tau_R$  en función del inverso de la temperatura de las tres muestras; los valores  $\tau_R$  fueron obtenidos de los ajustes de los tiempos de relajación de la Figura 7-7. En la Figura 7-12 se observa dos líneas rectas correspondientes a los dos tramos de alta y baja temperatura, deducidos a partir de los datos de *RMN*. La extrapolación de estas curvas a temperatura infinita muestra que los tiempos  $\tau_0$  son mayores en el tramo de bajas temperaturas que en el de alta. En las curvas de conductividad, la detección del tramo de altas temperaturas es más difícil (Líneas punteadas Figuras 7-13b y 7-13c).

Una comparación de los valores obtenidos con los dos métodos muestra que las pendientes de las variaciones de  $\tau_R$  son similares para las dos regiones de temperatura, existiendo una apreciable diferencia en los valores extrapolados a temperatura infinita para el rango de alta temperatura. En particular, los valores extrapolados a partir de las curvas de conductividad son inferiores a los deducidos a partir de los datos de *RMN*. Una explicación de la diferencia observada en las dos técnicas es difícil en este momento. Es importante pensar que la información deducida en las dos técnicas se basa en el desplazamiento de los iones a larga y corta distancia, pudiendo este hecho realzar aspectos diferentes en la dinámica de iones.

### 5. Coeficientes de Difusión

En general la conductividad iónica es proporcional a la cantidad de portadores y a la movilidad de los mismos. A su vez la movilidad depende de la distancia de salto  $a$  y de los tiempos de residencia en los sitios estructurales  $\tau_R$ . La movilidad de los iones es medida a través de los Coeficientes de Difusión que toman la forma:

$$D = a^2 / 2d\tau \quad (7.10)$$

donde  $d$  es la dimensionalidad del movimiento de los iones.

Una estimación de los Coeficientes de Difusión puede ser obtenida asumiendo que la distancia de salto es aquella que separa dos sitios estructurales contiguos y  $\tau$  es la inversa de la frecuencia Larmor (Experimentos *RMN*) en medidas de  $T_1^{-1}$  en función del inverso de la temperatura. Por otro lado los Coeficientes de Difusión fueron medidos con la técnica de *PFG-RMN* a temperatura ambiente (Sección 3 Capítulo V). Los valores calculados y observados (A la temperatura del máximo en  $T_1^{-1}$ ) en este caso se presentan en la Tabla 7-7.

Muestra	Distancia de Salto (m)	$\tau = \omega_L^{-1}$	Coeficiente de Difusión Calculado	Coeficiente de Difusión (PFG) Observado (m <sup>2</sup> /s)
La <sub>0.5</sub> Li <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	$3.87 \times 10^{-10}$	$1.57 \times 10^{-8}$	$1.59 \times 10^{-12}$	$9.70 \times 10^{-13}$
La <sub>0.6</sub> Li <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub>	$3.80 \times 10^{-10}$	$1.32 \times 10^{-8}$	$2.73 \times 10^{-12}$	$1.26 \times 10^{-12}$
Li <sub>1.2</sub> Ti <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$3.50 \times 10^{-10}$	$1.03 \times 10^{-8}$	$1.98 \times 10^{-12}$	$2.42 \times 10^{-12}$

Tabla 7-7. Valores de los Coeficientes de Difusión calculados a partir de la relación (7.10) y los determinados por medio de la técnica PFG-RMN

Un análisis de esta tabla muestra que los valores determinados a partir del máximo de  $T_1^{-1}$  y los obtenidos con la técnica PFG-RMN son semejantes. La comparación de los tres valores del Coeficiente de Difusión obtenidos muestra que la movilidad del ion Litio a temperaturas cercanas al ambiente (250K – 300K) es mayor en la muestra LTAPO-02 que en Perovskitas. Dentro de las Perovskitas LLTO-06 tiene un coeficiente de difusión mayor que LLTO-05.

Los Coeficientes de Difusión pueden ser calculados a partir de la distancia de salto y los datos de  $\omega_p$  deducidos con medidas IS. Si se utilizan los datos de la Tabla 7-8 es posible confirmar la distancia de salto entre sitios estructurales relacionados por el proceso de Difusión (Relación 4.5).

$$D = a^2 \omega_p / 2d$$

Las distancias de salto que se deducen de esta expresión son algo bajas (principalmente en LTAPO-02) indicando que existen otros factores que no se han considerado en este análisis. En los planteamientos de H. Jain *et al.* [8], la frecuencia de intento  $\omega_p$  está relacionada con una frecuencia promedio de saltos  $\omega_{AV}$ ; la cual tiene en cuenta los aportes desarrollados por todos los portadores de carga: (1) los que desarrollan el proceso de saltos o portadores libres y (2) los que están ligados y no participan del proceso a larga distancia. De esta manera se debe considerar que  $\omega_{AV} \sim \omega_p$  en el caso donde el número de portadores de carga que participan en la conductividad es aproximadamente igual al número de portadores nominales.

De lo anteriormente expuesto, se deduce que no todos los iones que vibran a la frecuencia  $\omega_p$  participan en el proceso de conducción, estando esta participación condicionada por la probabilidad de salto a sitios contiguos vacíos. Esta probabilidad viene definida por la expresión  $c(1 - c)$ . En este caso, el Coeficiente de Difusión vendría dado por la expresión:

$$D = A \omega_p / 2d \Rightarrow A = c(1 - c)a^2 \quad (7.11)$$

donde  $a$  sería la distancia de salto entre sitios contiguos y el término  $c(1 - c)$  es la relación entre  $c$ , la probabilidad de encontrar una vacante ocupada y  $(1 - c)$ , la

probabilidad de encontrar una vacante vacía a la cual pueda saltar el ion Litio en el proceso de conducción. Los valores determinados se exponen en la Tabla 7-8.

Muestra	$A \text{ (m)}$	$a \text{ (m)}$	$c(1 - c)$
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	$2.26 \times 10^{-20}$	$3.87 \times 10^{-10}$	0.15
$\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$	$7.30 \times 10^{-20}$	$3.80 \times 10^{-10}$	0.51
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	$3.69 \times 10^{-21}$	$3.50 \times 10^{-10}$	0.03

Tabla 7-8. Estimación del factor  $c(1 - c)$  a partir de las medidas de Coeficiente de Difusión

El valor deducido para el término  $c(1 - c)$  en Perovskitas es más alto para LLTO-06 que para LLTO-05, lo cual puede deberse a una mayor probabilidad de encontrar una vacante en los planos de alta conductividad. El valor encontrado en LTAPO-02 es un factor 5 veces inferior al obtenido para LLTO-05, lo que explica que para un mismo Coeficiente de Difusión podamos obtener una frecuencia  $\omega_p$  netamente superior. Las observaciones descritas confirman la existencia para LTAPO-02 de una mayor movilidad con un menor número de portadores que participan a la conductividad medida a temperatura ambiente.

El estudio de la variación de los Coeficientes de Difusión con la inversa de la temperatura es dado el Figura 5-17. A partir de estas variaciones se dedujo las energías de activación que controlan el movimiento de los iones Litio, obteniéndose valores de  $0.19\text{eV}$  para LTAPO-02 y  $0.15\text{eV}$  para LLTO-05, que coinciden con los valores de la energía macroscópica en ausencia de correlaciones de movimiento de iones (Aproximación de Alta Temperatura). Estos valores son apreciablemente menores que los determinados en el mismo rango de temperaturas con la técnica *IS* ( $0.31\text{eV}$  para LLTO-05 y  $0.24\text{eV}$  para LTAPO-02)

En el caso de la muestra LLTO-06 la observación difiere de las anteriores indicando que existe un movimiento de baja energía a temperaturas cercanas al ambiente y otro con una energía de activación mayor a temperaturas más elevadas. El primer tipo de movimiento ha sido asignado a movimientos en planos ricos en vacantes, mientras el segundo a difusión entre planos ricos y pobres en vacantes. La energía obtenida a temperaturas más elevadas ( $0.23\text{eV}$ ) es de nuevo más baja que la determinada en el mismo rango de temperaturas con la técnica *IS* ( $0.28\text{eV}$ ).

### 5.1 Relación entre la Conductividad Isótropa de una Cerámica y la Conductividad Anisótropa de los Cristalitos que la forman

El comportamiento que se ha observado en la variación de los coeficientes de Difusión en la muestra LLTO-06 con la temperatura (Figura 5-17), donde se pueden identificar dos tramos, nos hace pensar que el proceso de conducción en el interior de esta muestra puede estar regido por dos mecanismos de conducción diferente. La distribución de planos ricos/pobres en vacantes a lo largo del eje  $c$  en la estructura de este compuesto ha puesto de manifiesto que la dimensionalidad del movimiento es predominantemente

bidimensional. Sin embargo, por medio de *RMN* se identificó una componente asociada a Litios situados en el plano rico en Lantanos y que presenta baja movilidad. Estos resultados junto a los determinados en el Coeficiente de Difusión nos llevan a plantear una posible conductividad anisótropa en los cristales que forman la cerámica en estudio.

El estudio de la conducción iónica anisótropa es difícil al no poder disponer de monocristales y porque además al sinterizar muestras policristalinas la distribución aleatoria de los cristales al interior de la cerámica hace que la respuesta eléctrica sea isotropa.

Para estudiar la conductividad anisótropa en una partícula que forma parte de una cerámica isotropa, consideraremos esta de forma esférica en la que la conductividad esta favorecida a lo largo del Plano conductor y es menor en el eje perpendicular “Eje más Impedido”. La influencia de estos factores se estudiara usando la Teoría del Medio Efectivo con Percolación (*PEMT “Percolation Effective Medium Theory”*) [22, 23], la cual es una teoría de campo medio con volumen crítico variable.

En la situación de conducción preferente en un plano (Bidimensional), se cumple que  $\sigma_{xx}^* = \sigma_{yy}^* \neq \sigma_{zz}^*$ . Así se asigna el plano  $xy$ , plano conductor, la conductividad ordinaria ( $\sigma_{ord}$ ) y al eje  $z$ , eje más impedido, la conductividad extraordinaria ( $\sigma_{ext}$ ), asumiendo que  $\sigma_{ord} > \sigma_{ext}$ . Las dos conductividades pueden determinarse por medio de circuitos equivalente (*RQC*), las cuales cumplen las siguientes condiciones determinadas a partir de los resultados de los coeficientes de Difusión.

- 1) Las energías de activación empleadas son 0.23 eV para el eje más impedido y 0.08 eV para el plano conductor
- 2) A la temperatura 333K, temperatura de cruce de los dos regímenes en el coeficiente de Difusión, la conductividad determinada por los dos circuitos equivalentes es igual

Con estas consideraciones es posible aplicar la Teoría del Medio Efectivo *PEMT* para calcular la conductividad de una pastilla formada por partículas esféricas con conductividad anisótropa. Posteriormente se calculó la conductividad para diferentes temperaturas, obteniéndose la representación tipo Arrhenius en la Figura 7-13.

En esta figura puede observarse que la conductividad determinada para la cerámica presenta un solo régimen. De esta manera se puede concluir que los resultados de *PFG-RMN* son sensibles a la anisotropía de la conductividad iónica existente en la muestra LLTO-06 identificando los procesos de difusión al interior de los granos que conforman la cerámica en estudio. Por otro lado las medidas *IS* dan como resultado la conductividad isotropa en la muestra al promediar los procesos de conductividad y no discriminar entre los movimientos en el plano e interplanares.

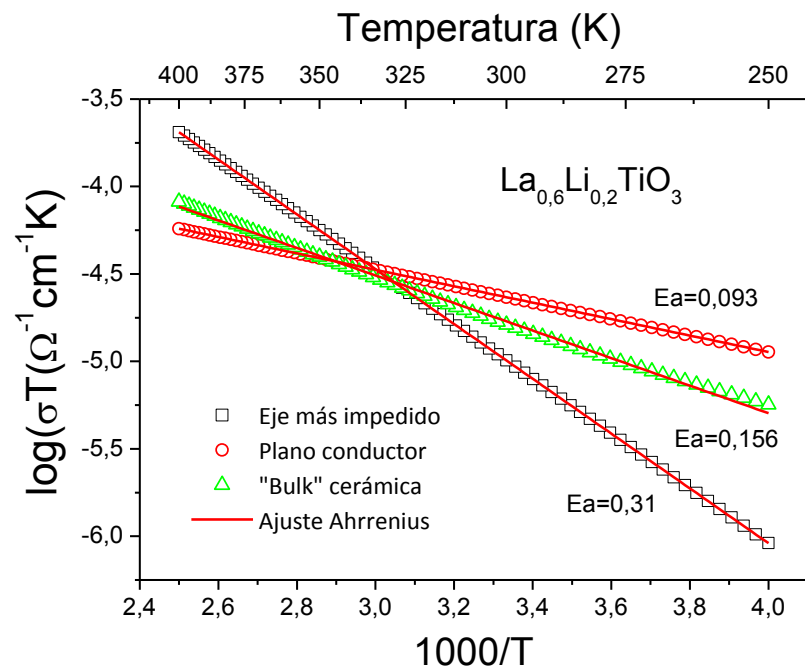


Figura 7-13. Variación de la conductividad isótropa de una cerámica y de la conductividad anisótropa de los cristallitos que la forman

## *Referencias*

- [1] A. Pradel, M. Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133 (1991) 1063-1067
- [2] K.H. Kim, D.R. Torgeson, F. Borsa, J. Cho, S.W. Martin, I. Svare, *Solid State Ionics* 91 (1996) 7-19
- [3] O. Kanert, R. Küchler, K.L. Ngai, H. Jain, *Physical Review B* 49 (1994) 76-82
- [4] A. Rivera, C. León, J. Sanz, J. Santamaría, C.T. Moynihan, K.L. Ngai, *Physical Review B* 65 (2002) 224302
- [5] D.P. Almond, G.K. Duncan, A.R. West, *Solid State Ionics* 8 (1983) 159-164
- [6] R.C. Agrawal, R.K. Gupta, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1131-1162
- [7] D.P. Almond, A.R. West, *Solid State Ionics* 23 (1987) 27-35
- [8] A.S. Nowick, B.S. Lim, *Physical Review B* 63 (2001) 184115
- [9] D.L. Sidebottom, *Physical Review Letters* 83 (1999) 983-986
- [10] M. Grüne, W. Müller-Warmuth, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 95 (1991) 1068-1071
- [11] O. Kanert, R. Küchler, K.L. Ngai, H. Jain, *Physical Review B* 49 (1994) 76-82
- [12] K.L. Ngai, *Physical Review B* 48 (1993) 13481-13485
- [13] M. París, A. Martínez, J.M. Rojo, J. Sanz, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996) 5355-5366
- [14] K.L. Ngai, G.D.J. Phillies, *The Journal of Chemical Physics* 105 (1996) 8385-8397
- [15] J. Dyre, P. Maass, B. Roling, D. Sidebottom, *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 046501
- [16] H. Jain, C.H. Hsieh, *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174 (1994) 1408-1412
- [17] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. Garcia, J. Sanz, *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 9290-9296
- [18] D.L. Sidebottom, B. Roling, K. Funke, *Physical Review B* 63 (2000) 024301
- [19] J.A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M.T. Fernandez, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 619-621
- [20] J. Sanz, J.A. Alonso, A. Várez, M.T. Fernandez, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 24 (2002) 1406-1408
- [21] K. Arbi, M. Tabellout, M.G. Lazarraga, J.M. Rojo, J. Sanz, *Physical Review B* 72 (2005) 094302
- [22] R. Jiménez, *Solid State Ionics* 90 (1996) 233-244
- [23] R. Jiménez, *Solid State Ionics* 92 (1996) 225-241





## Capítulo VIII: Percolación, Dimensionalidad y Probabilidad de Salto

El estudio de materiales cristalinos, en los que se conocen el número y ocupación de los sitios estructurales permitirá una mejor comprensión de la dinámica de los iones. En conductores de Litio, la distribución de portadores de carga y sitios vacantes a lo largo de los caminos de conducción afectan las propiedades de transporte del material.

El estudio de soluciones solidas permite variar el número de portadores en distintos sitios estructurales, haciendo que los sistemas analizados actúen como sistemas modélicos para el estudio de la conductividad iónica. En el caso de Perovskitas LLSTO, la utilización de la teoría de percolación de sitios vacantes permitirá entender mejor los valores de la conductividad obtenidos en las dos series estudiadas, LLSTO1 y LLSTO2. En el caso de los materiales con estructura tipo NASICON la alternancia de los sitios  $M_1$  y  $M_3$  conlleva una variación importante en la probabilidad de salto.

### 1. Planteamiento Teórico y Antecedentes

Como se mencionó en el capítulo anterior, la conductividad viene dada por la expresión [1]:

$$\sigma T = \left[ \left( (Nq^2)c(1-c)/k \right) * \left( a^2/2d \right) \right] * (\omega_0 \exp(\Delta S_m/k)) * \exp(-E_a/kT) \quad (8.1)$$

En esta relación, el primer término contiene información estructural, el segundo depende de factores vibracionales y el tercero contiene el fenómeno de activación. En el capítulo anterior se ha tratado el segundo y tercer factor procediendo en este capítulo al estudio del primer y segundo factor (termino pre-exponencial).

Dado que el transporte iónico se debe al salto de los iones Litio a sitios cercanos vacantes [2, 3], se asume que la conductividad iónica esta favorecida por la distribución desordenada de cationes y vacantes. Con el fin de mejorar las propiedades de transporte de los materiales, se busca optimizar el producto  $n_c n_v$ , donde  $n_c = c$  representa la concentración de iones portadores (Litio) y  $n_v = 1 - c$  es la concentración de sitios  $A$  vacantes [4].

En estudios llevados a cabo en el sistema  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLTO) con un solo sitio estructural, se ha demostrado que el modelo basado en el producto  $n_c n_v$  es inadecuado.

En estas muestras,  $n_v = 1/3 - 2x$  y  $n_c = 3x$ , la conductividad debería ser proporcional a  $n_c n_v = x - 6x^2$ , con valores nulos en los extremos  $x = 0$  ( $n_c = 0$ ) y  $x = 1/6$  ( $n_v = 0$ ), y un máximo de conductividad en  $3x = 0.25$ . Sin embargo, en trabajos publicados por A.G. Belous e Y. Inaguma [5, 2] se mostró que la conductividad aumentaba con  $n_c$ ; sin embargo, no disminuía significativamente por encima de  $3x = 0.25$ , Figura 8-1.

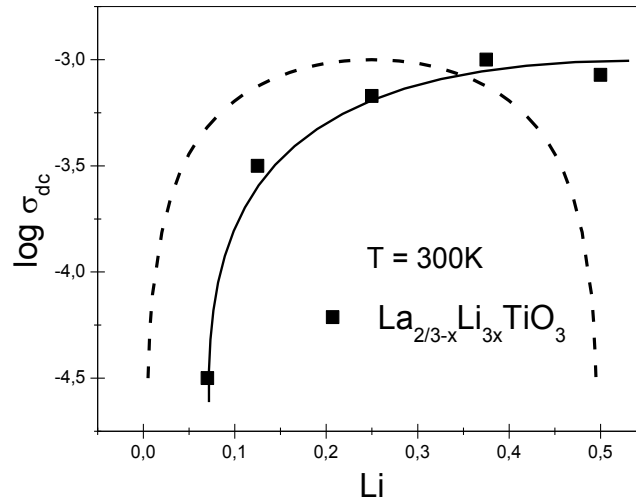


Figura 8-1. Variación de la conductividad dc medida a 300K, en Perovskitas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ . La línea discontinua representa la variación de la conductividad para el modelo desordenado  $n_c n_v$  y la línea continua en el modelo de percolación

Estudios estructurales realizados sobre esta familia muestran que los iones Litio estaban localizados en las caras de la celda unidad de la Perovskita [6], aumentando de este modo la cantidad de vacantes  $A$  que participaban en la conductividad. Lo que sugiere que el número de vacantes implicadas en el proceso de conducción debería ser más grande que el asumido en el modelo desordenado. Este hecho explicaría el desplazamiento del máximo observado en la Figura 8-1 y la existencia de valores elevados para  $3x = 0.5$  [7, 8].

Una manera alternativa de explicar los resultados obtenidos estaría basada en la teoría de percolación de vacantes que supone la existencia de un umbral de percolación ( $n_p$ ) que explicaría los valores tan bajos de la conductividad obtenidos en concentraciones bajas de Litio (Figura 8-1). De un modo general la conductividad  $\sigma_{dc}$  vendría dada por la expresión:

$$\sigma_{dc} \sim (n - n_p)^\alpha \quad (8.2)$$

donde el exponente de la conductividad,  $\alpha$ , está relacionado con la dimensionalidad de la conducción. En el caso de conductividad bidimensional, el valor  $\alpha \sim 1.3$ , mientras que en procesos tridimensionales los valores de  $\alpha$  están comprendidos entre 1.7 y 2 [9, 10]. El umbral de percolación es 0.5 para Perovskitas bidimensionales y 0.31 para Perovskitas tridimensionales. En ambos casos esta relación describe la transición de aislante ( $n < n_p$ ) a conductor ( $n > n_p$ ).

En este modelo, la Perovskita podría ser considerada la yuxtaposición de cajas en las que el centro (Posiciones *A*) podría estar ocupado por Lantano, Estroncio, Sodio, Litio o vacantes en Perovskitas LLTO, LLNTO y LLSTO. Los sitios ocupados por La, Na y Sr no participarían en la conducción, sin embargo, los sitios vacantes u ocupados por Litio sí que participan [8]. La probabilidad de salto de un Litio sería más elevada si los sitios contiguos estuvieran vacíos, alcanzándose la movilidad a larga distancia cuando las vacantes generan caminos de conducción continuos (Clúster infinito de percolación) (Figuras 8-2a y 8-2b). La ocupación de sitios estructurales por La, Sr y Na rebaja la conductividad en Perovskitas llegando a desaparecer cuando la concentración de vacantes está por debajo del umbral de percolación, Figura 8-2c [11].

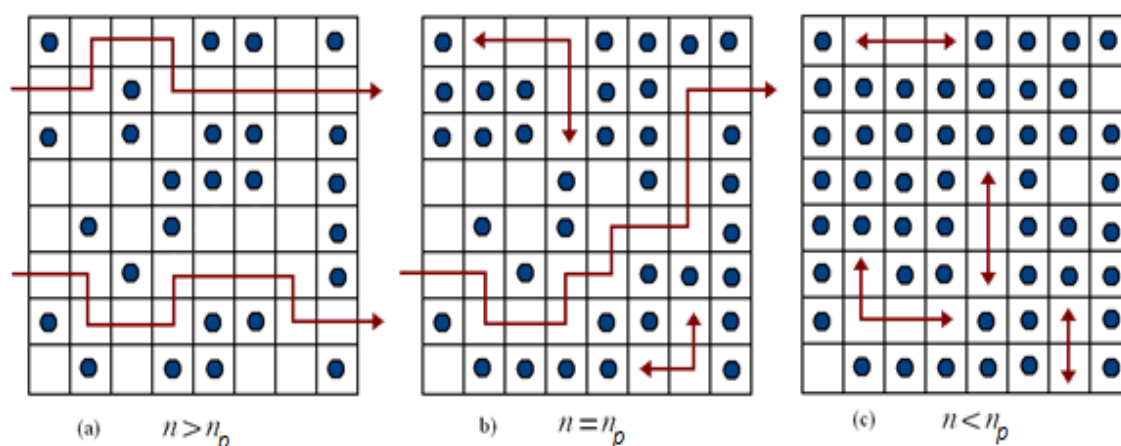


Figura 8-2. Conductividad Iónica en una red cuadrada condicionada por percolación. En esta figura se presentan casos para los cuales la cantidad de vacantes es superior (a), inferior (c) o se hallan en el límite de percolación (b)

Un caso particular de este tipo de distribución es la detectada en la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  (Dos tipos de sitios *A*), en la que la ocupación de planos alternos con vacantes/Litio y Lantano favorece la movilidad bidimensional del Litio. En estas muestras el umbral de percolación es  $n_p = 0.27$ , normalizado a la formula estructural.

Los estudios llevados a cabo en muestras LLTO han permitido concluir que la cantidad de vacantes totales que participan en la conductividad vienen dadas por la expresión  $n_t = [\text{Li}] + \square$ , indicando que los sitios *A* vacantes son energéticamente equivalentes a los que se encuentran ocupados por los iones Litio. Este hecho hace que el parámetro más relevante a la hora de controlar la difusión de Litio en Perovskitas sea  $n_t$  [8]. La utilización del parámetro  $n_t$  permite reducir considerablemente la dispersión de puntos detectado en muestras ordenadas y desordenadas (Figura 8-3).

En muestras desordenadas u ordenadas, la sustitución de Li por cationes Na, Sr o La reduce el número de caminos de conducción para el Litio. En el caso que la cantidad de estos cationes aumente, reduciendo la suma  $\text{Li} + \square$  por debajo del umbral de percolación de la red, la conductividad de Litio sería completamente eliminada.

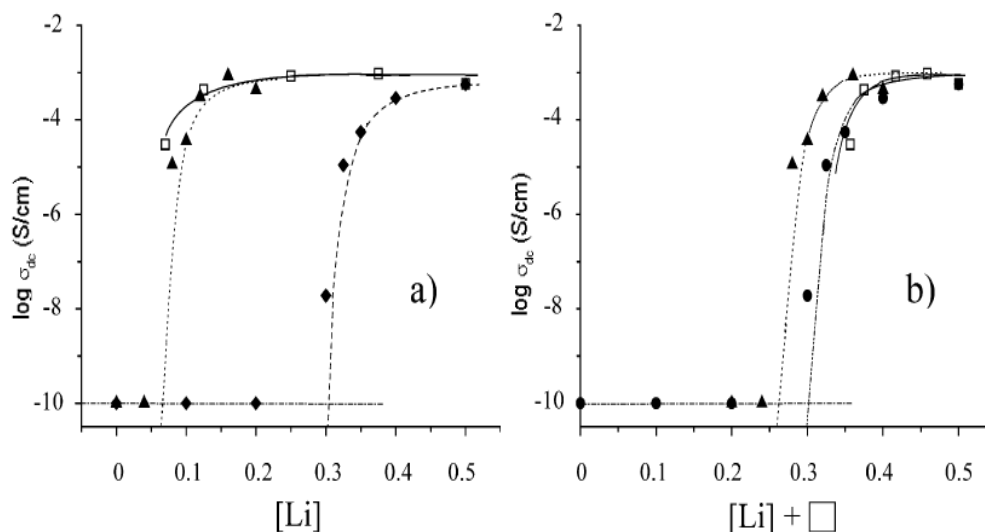


Figura 8-3. Conductividad dc de LLNTO-06 (Triángulos solidos), LLNTO-05 (Diamantes solidos) y LLTO (Cuadrados abiertos) como función (a) del contenido en Litio y (b) de la concentración de vacantes totales  $n_t$ . Figura tomada de la Referencia 12

Variaciones en la dimensionalidad de la conducción afecta la difusión de portadores, modificando la forma de la curva de conductividad en función de la frecuencia [13, 14, 15]. En particular, Sidebottom [13] concluyo que el exponente  $n$  en el régimen *UDR* está directamente relacionado con la dimensionalidad del proceso de saltos.

## 2. Estudio de los sistemas LLSTO

El interés generado por los sistemas LLSTO viene dado por la opción de variar la cantidad de vacantes nominales y totales dentro de cada uno de estos sistemas. Como se evidencia en el diagrama de fases presentado en la Figura 3-5 las sustituciones dadas por las líneas 1 y 2 permiten intercambiar Lantano y Litio por Estroncio; generando de esta manera que se obtengan valores muy diferentes en el parámetro  $n_t = Li + \square$ .

En el sistema LLSTO1 [16], el cual tiene como material precursor la Perovskita LLTO-05, no tiene vacantes nominales por lo cual el número de vacantes efectivas es igual al contenido en Litio de la muestra. En el sistema LLSTO2 [17] la cantidad de vacantes nominales varía con el contenido en Litio; sin embargo la cantidad de vacantes efectivas permanecen constantes a lo largo la serie con un valor 0.33. Este valor se mantiene siempre por encima del umbral de percolación, permitiendo tener en todos los miembros de la serie conductividad dc.

La comparación de los datos de conductividad de las dos series, hace que este estudio sea modélico al poder estudiar la influencia sobre la conductividad que tienen los portadores y la disposición y cantidad de vacantes.

## 2.1 Estudio del Sistema $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ (LLSTO1)

En la solución sólida  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$ , la simetría de los compuestos estudiados es cubica ( $Pm\bar{3}m$ ) y solo existe un sitio estructural para el Litio (Sección 2.1.a del Capítulo III).

En este sistema, la ausencia de vacantes nominales debería reducir fuertemente la conductividad. Sin embargo, la conductividad de las fases más ricas en Litio es muy elevada sugiriendo que la cantidad de vacantes es mucho mayor que las deducidas por formula estructural. Estos hechos sugieren que la conductividad del sistema viene sobre todo controlada por la cantidad de vacantes efectivas  $n_t$ . Por otro lado la cantidad de vacantes totales es reducida con la incorporación del Estroncio, lo que produce un fuerte descenso en la conductividad (Casi dos órdenes de magnitud, Figura 5-5b). Estos hechos sugieren que el proceso de conductividad viene regido por un proceso percolativo.

Basados en estos hechos hemos representado la variación de la conductividad en función del contenido total de vacantes  $n_t$ , con el fin de estudiar el fenómeno de percolación. Observaciones semejantes a las determinadas para LLSTO1 fueron realizadas en el sistema LLNTO-05 en el que la variación en el contenido en Sodio era responsable del fenómeno de percolación detectado (Figura 8-3). En la serie analizada en esta memoria el papel desarrollado por el Sodio es llevado a cabo por el Estroncio. Un análisis del umbral de percolación en la serie LLSTO1 (Figura 8-4) permitió obtener un valor  $n_p = 0.35$ , que es superior al estimado para una conducción 3D ( $n_p = 0.31$ ).

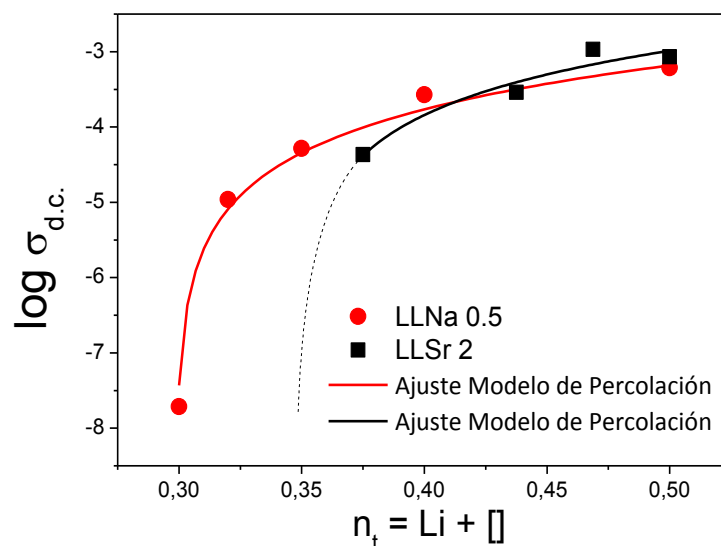


Figura 8-4. Conductividad dc a temperatura ambiente frente a la cantidad total de vacantes  $n_t$ . En esta figura se incluyen los datos para la serie cubica  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$  [8] donde el umbral de percolación es  $n_p = 0.30$

En el estudio estructural de esta serie se identificó una desviación importante de la ley de Vegard (Sección 2.1.a del Capítulo III) la cual revela la presencia de nanodominios ricos en Estroncio. La mesoestructura de este material estaría formada por regiones de mayor contenido en Estroncio y regiones con mayor contenido en Litio. Las regiones con mayor

contenido en Estroncio, presentan menor conductividad, incluso pudiendo estar sub-percolada ( $n_t < n_p$ ) lo que produce una reducción efectiva de la conductividad y que el umbral de percolación experimental sea mayor del esperado para un conductor iónico 3D en una red desordenada ( $n_p = 0.31$ ).

## 2.2 Estudio del Sistema $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LLSTO2)

En la solución sólida  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , la simetría de los compuestos estudiados varía con el contenido en Litio de la muestra, determinándose fases Ortorrómbicas ( $Pmmm$ ) para contenidos menores a 0.08 en Litio, Tetragonal ( $P4/mmm$ ) para muestras entre 0.08 y 0.16 y Cubica ( $Pm\bar{3}m$ ) para contenidos en Litio superiores a 0.16. En el caso de las muestras Ortorrómbicas y Tetragonales existen dos sitios estructurales mientras en la fase Cubica solo existe solo un sitio para el Litio (Sección 2.1.b del Capítulo III).

En la Figura 8-5, se presentan los valores de los factores pre-exponenciales normalizados ( $\sigma_0/\sigma_0^{\max}$ ) en función del contenido en Litio de la muestra, presentando un máximo para  $x = 0.125$ , el máximo observado tiende a pasar por el origen para  $x = 0$  sugiriendo que la probabilidad  $c(1-c)$  afecta considerablemente el factor pre-exponencial.

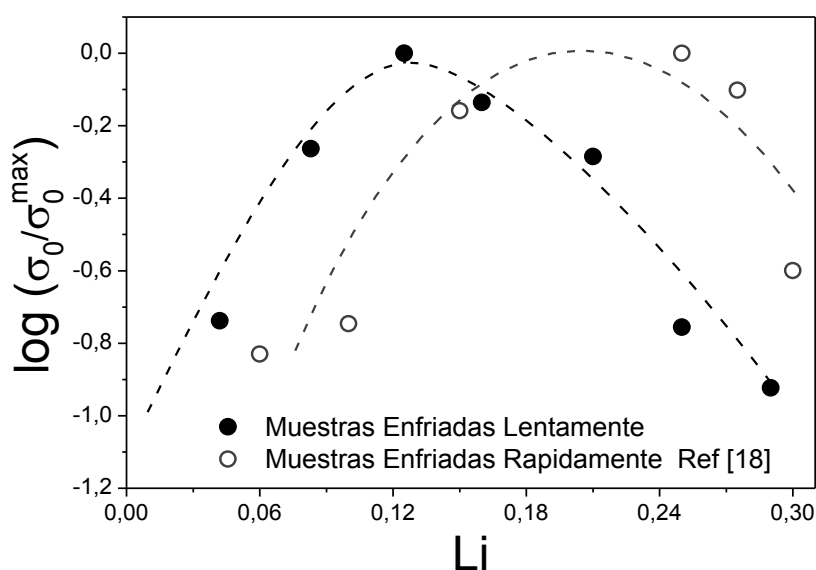


Figura 8-5. Variación de los factores pre-exponenciales con el contenido en Litio de muestras enfriadas lentamente (círculos negros). Los datos correspondientes a muestras enfriadas rápidamente fueron tomados de la Referencia 18 (círculos abiertos).

En esta figura se incluyen los resultados obtenidos en muestras enfriadas rápidamente (Muestras quencheadas) tomadas de la literatura, Referencia 18, en donde se observó que el máximo está desplazado a  $x = 0.21$ . Este desplazamiento produce una disminución en la conductividad para muestras con bajos contenidos y un aumento para muestras con alto contenido en Litio.

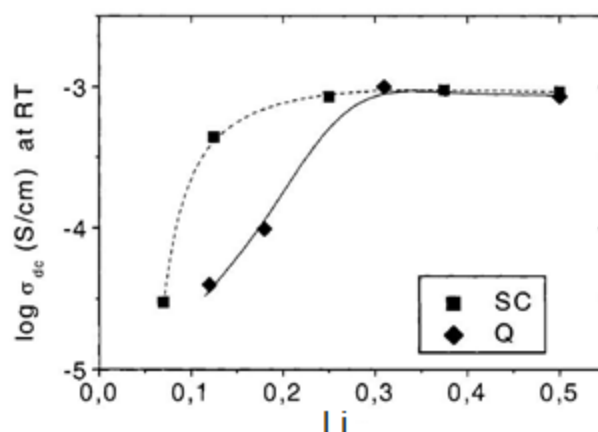


Figura 8-6. Conductividad iónica dc de Bulk medida a temperatura ambiente para muestras enfriadas lentamente (SC) y enfriadas rápidamente (Q) del sistema La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub>. La figura es tomada de la Referencia 19

Un resultado similar ha sido reportado previamente para el sistema LLTO por Várez *et al.* [19], Figura 8-6, en el que sin embargo no se detecta una bajada para altos contenidos en Litio. Al igual que en el caso de los sistemas LLTO, en las muestras de LLSTO2 los tratamientos de enfriamiento rápido estabilizan la fase cubica en todos los miembros de la familia mientras el enfriado lento hace que existan diferentes simetrías que varían con el contenido en Litio.

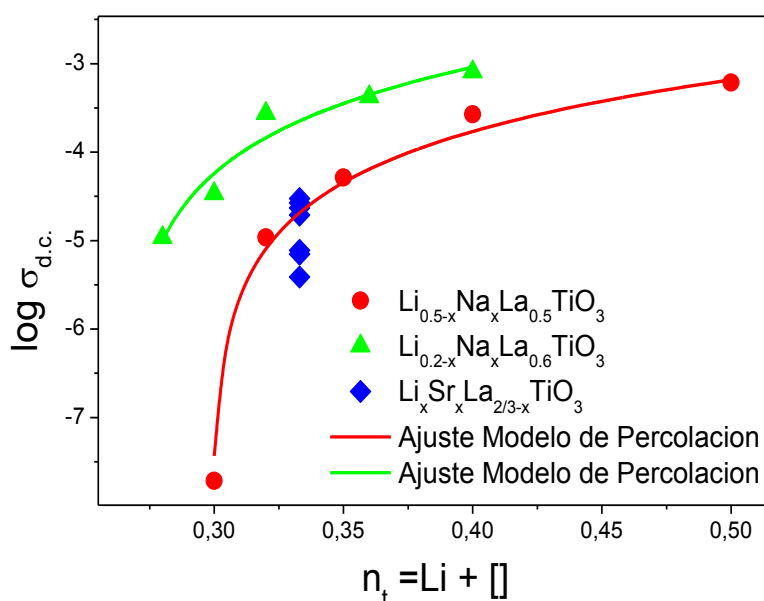


Figura 8-7. Variación de la conductividad dc con la cantidad total de vacantes, n<sub>t</sub>, a temperatura ambiente en distintas Perovskitas

Con el fin de chequear la posible contribución de efectos percolativos, se ha representado los valores de log σ<sub>dc</sub> de la serie analizada en función de la cantidad de vacantes n<sub>t</sub> = Li + □. Se puede observar que los resultados del sistema LLSTO2 se hallan cercanos a aquellos reportados previamente en el sistema LLNTO-05 en el que se identificó un umbral de percolación n<sub>p</sub> = 0.31. En nuestro caso las muestras estudiadas en este trabajo tienen, nominalmente, un valor constante de vacantes totales, n<sub>t</sub> = 0.33,

observando que los valores de conductividad están levemente afectados por la percolación, siendo sin embargo necesario considerarla en la interpretación de los resultados.

El estudio de las series  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  (LLNTO-05) [20] y  $\text{Li}_{0.2-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$  (LLNTO-06) [21], con simetrías ortorrómbica y cubica en DRX, mostro umbrales de percolación  $n_p = 0.31$  y  $n_p = 0.26$  respectivamente, destacando la importancia que tiene la distribución de vacantes en la conductividad [12].

Los espectros de RMN de las muestras con bajo contenido en Litio ( $x = 0.042$  y  $0.083$ ) del sistema LLSTO2 han mostrado la presencia de vacantes ordenadas y de una considerable cantidad de Litio que presenta baja movilidad; esta característica se determinó a partir de los resultados presentados en la Figura 3-18 (Sección 4.1.b, Capítulo III). La ausencia de procesos de intercambio entre planos cristalográficos contiguos indica que la dimensionalidad de la conductividad en estas muestras podría ser más bajo que en muestras con mayor contenido en Litio.

Si únicamente los iones móviles deducidos a través de RMN son considerados en el cálculo de los sitios vacantes  $n_t$ , los valores de conductividad del sistema LLSTO2 estarían localizados entre los de las series LLNTO-06 y LLNTO-05, exhibiendo pues dimensionalidades intermedias entre predominantemente 2D y predominantemente 3D (Figura 8-8).

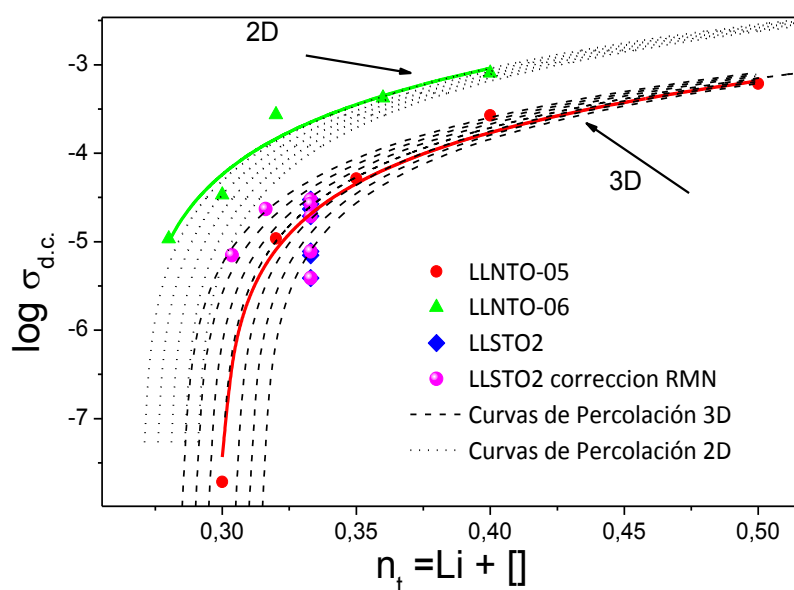


Figura 8-8. Variación de la conductividad dc a RT frente a la cantidad total de vacantes,  $n_t$ . Los círculos rosa fueron obtenidos después de sustraer las especies de Litio con baja movilidad en RMN. Las líneas punteadas representan curvas de conductividad 2D y 3D calculadas para diferentes umbrales de percolación

Como se mostró en la Sección 2.1.b del Capítulo III, la incorporación de Estroncio en la serie  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  disminuye la cantidad de Lantano en sitios La1 pero casi no tiene efecto sobre los sitios La2 (ver Figura 3-10a). En este estudio, se determinó la cantidad de vacantes en los planos  $(0, 0, 0)$  y  $(0, 0, 1/2)$ , Figura 8-9.



En Perovskitas dobles, los valores promedio  $n_t = (\square_{A1} + \square_{A2})/2$ , están cercanos al umbral de percolación de una Perovskita cubica; sin embargo, el umbral de percolación de un plano rico en vacantes debería cambiar de valores 2D ( $0.5 < n_p < 0.59$ ) a 3D ( $0.31 < n_p < 0.33$ ) cuando la cantidad de Estroncio (o Litio) aumenta y cambia la estructura de Ortorrómbica a Tetragonal y de Tetragonal a Cubica.

Una evidencia adicional para el cambio de dimensionalidad en la conductividad viene dada por la variación detectada a  $x \sim 0.16$  en el exponente  $n$  de la conductividad (Figura 5-11). Un cambio de la dimensionalidad de 2D a 3D produce un incremento en  $n$  similar al observado, de 0.53 a 0.58, en las muestras analizadas [13].

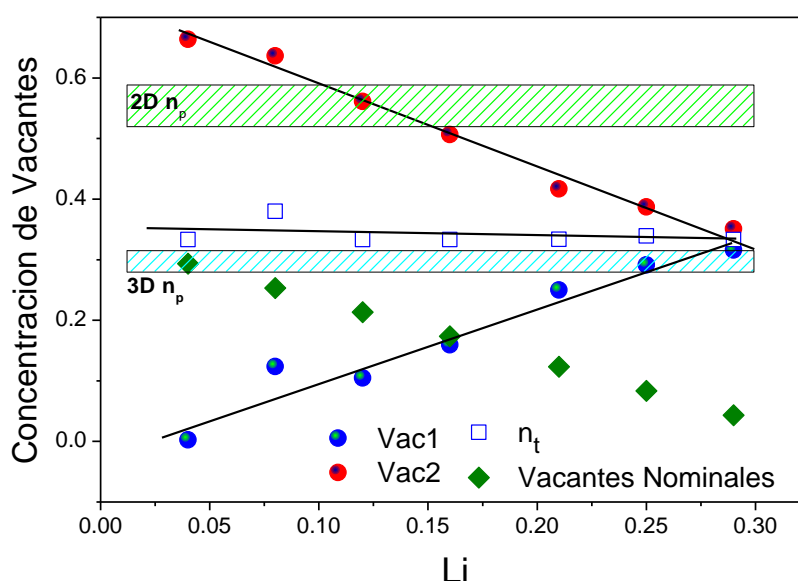


Figura 8-9. Concentración de Vacantes en planos contiguos de la Perovskita (Vac 1 y Vac 2) deducidos mediante análisis Rietveld de los difractogramas de Rayos X (Figura 3-11a). La variación de las vacantes nominales ( $\square_A$ ) y las vacantes totales ( $n_t$ ) son dadas en función del contenido en Litio

Para entender la evolución del valor de la conductividad en función del contenido en Estroncio y teniendo en cuenta la ecuación (8.1) de la conductividad dc es importante tener en cuenta las posibilidades de tipo de movimiento del Litio a través de la distribución de las vacantes y los iones Li, que darán lugar a diferentes probabilidades de salto. El objetivo es hacer una estimación de la probabilidad de salto de cada una de las posibles configuraciones de conducción y comparar con el resultado experimental.

En las muestras analizadas dos tipos de vacantes catiónicas pueden ser consideradas: (1) vacantes localizadas en los sitios A y (2) vacantes localizadas en las ventanas cuadradas que rodean los sitios A de las Perovskitas. En este trabajo, dos tipos de distribución de vacantes han sido consideradas:

- 1) Una distribución aleatoria de Litios y vacantes en las ventanas plano-cuadradas que rodean los sitios A de la Perovskita. En este modelo, los sitios A no contribuyen a la conductividad. En este caso, la cantidad de Litio y vacantes por

unidad estructural son  $x/3$  y  $(3 - x)/3$ , y su contribución a la conductividad estaría dada por la expresión  $x(3 - x)/9$ . De acuerdo con estos cálculos, el máximo de conductividad debería estar fuera del rango composicional explorado ( $x = 1.5$ ). Esta predicción no se cumple experimentalmente, sin embargo, el movimiento del Litio entre ventanas cuadradas de la misma celda unidad podrían ser responsables de la contribución de perdidas constantes  $NCL$  detectado en el Capítulo VI.

2) El salto del ion Litio es solo posible cuando los sitios  $A$  contiguos están vacantes, evitando de este modo la ocupación de la misma celda unidad con dos iones Litio. En este caso, la cantidad de Litio y vacantes nominales, relacionadas en el salto del Litio entre celdas contiguas, es  $x$  y  $1/3 - x$ . En este modelo, los movimientos locales del Litio entre las ventanas cuadradas equivalentes de la misma celda unidad no contribuyen a la conductividad dc. Sobre esta base, un máximo en  $n_c n_v$  debería ser detectado en  $x = 0.16$ . Teniendo en cuenta que el factor pre-exponencial de la conductividad es proporcional a  $N n_c n_v$ , el máximo estaría desplazado a  $x = 0.21$  (línea 1 en la Figura 8-10), cerca del valor experimental observado en muestras enfriadas rápidamente [18].

Si el fenómeno de percolación es tomado también en cuenta, el factor pre-exponencial de la conductividad sería proporcional a  $n_c n_v (n_t - n_p(x))^2$  (línea 2 en la Figura 8-10) [7]. En nuestro caso, se ha considerado que  $n_p(x)$  es 0.28 para muestras ortorrómbicas, incrementándose a 0.31 cuando aumenta la dimensionalidad de la conductividad al cambiar la estructura cristalina con el incremento de Estroncio. En esta expresión  $n_c = Li^*/[Li^* + \square_A]$  y  $n_v = \square_A/[Li^* + \square_A]$ , siendo  $Li^*$  la fracción de iones móviles deducidos con *RMN* (ver línea 2 en la Figura 8-10).

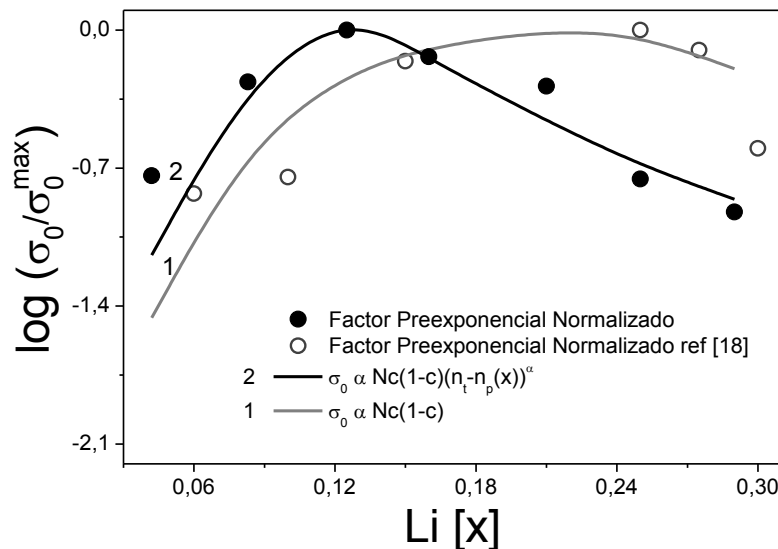


Figura 8-10. Variación de los factores pre-exponenciales renormalizados frente al contenido en Litio de muestras enfriadas lentamente (círculos negros). Los datos correspondientes a muestras enfriadas rápidamente fueron tomados de la Referencia 18 (círculos abiertos). Los valores calculados para los dos tipos de muestras están dados por las líneas 1 y 2

En muestras  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  enfriadas rápidamente, los valores de conductividad son razonablemente reproducidos cuando el salto de Litio entre celdas contiguas está controlado por las concentraciones de Litio y de vacantes nominales. En este caso al no haber cambio en la estructura cristalina no hay cambio en la dimensionalidad y por ende del umbral de percolación. Esto hace que la conductividad de Litio esté controlada, en la solución sólida por la probabilidad de salto ya que el término percolativo es aproximadamente constante en toda la serie.

En muestras enfriadas lentamente, variaciones producidas en la distribución de vacantes, debido al cambio de la estructura cristalina, son responsables de las modificaciones en la dimensionalidad y en los umbrales de percolación. Esta variación es responsable del desplazamiento observado en el máximo del factor pre-exponencial de  $x = 0.22$  hacia  $x = 0.12$ .

### 3. Estudio del Sistema LTAPO

En compuestos con estructura tipo NASICON existen dos sitios estructurales diferentes  $M_1$  y  $M_3$  en los canales de conducción (Figura 3-4). Los sitios  $M_1$  se encuentran dispuestos en la intersección de canales rodeados de seis sitios  $M_3$ , mientras los sitios  $M_3$  se encuentran rodeados de dos sitios  $M_1$ . En estudios estructurales se ha mostrado que la ocupación de los sitios  $M_1$  es preferencial.

En este trabajo se ha estudiado la familia  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  en la que la sustitución de Titanio por Aluminio aumenta el contenido en Litio. La entrada de iones Litio por encima de uno en la fórmula de estos compuestos, favorece la repulsión electrostática de los iones Litio en los sitios  $M_1$  y  $M_3$ , favoreciendo así la ocupación de los sitios  $M_3$ . Una disminución del contenido en Litio de los sitios  $M_1$  incrementa la conductividad a larga distancia en estos compuestos.

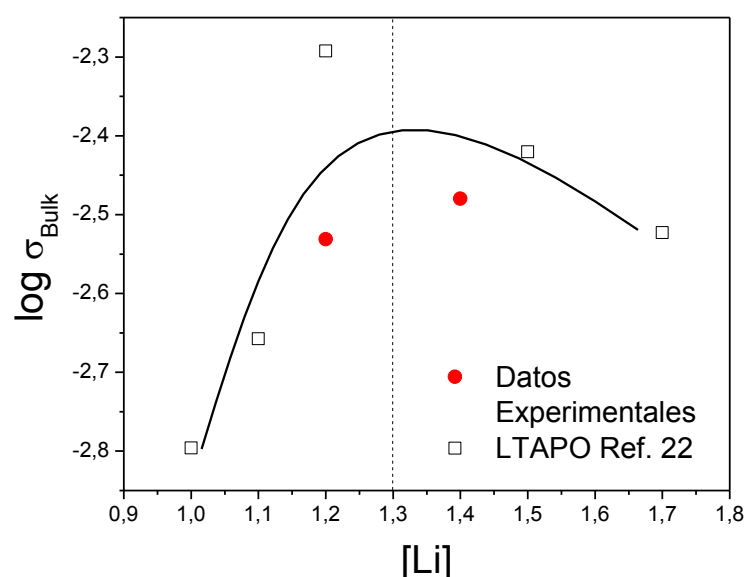


Figura 8-11. Variación de la conductividad con el contenido en Litio en el sistema LTAPO. Se presentan los datos para el mismo sistema obtenidos de la Referencia 22

Los valores de la conductividad de los compuestos analizados en esta memoria, LTAPO-02 y LTAPO-04, son dados en la Figura 8-11 junto a los reportados por K. Arbi *et al.* [22] para el mismo sistema. En nuestro caso los valores de conductividad son levemente inferiores situándose en el máximo de conductividad detectado en este sistema.

En esta figura se observa que el comportamiento de la conductividad pasa cerca del cero y desciende por encima del máximo detectado a  $[Li] = 1.3$ . Esta observación sugiere que la probabilidad  $n_c n_v$  predomina sobre posibles efectos de percolación. De acuerdo con este hecho, la presencia de una elevada cantidad de vacantes en los canales de conducción hace que los efectos de percolación tengan poca influencia.

La existencia de dos sitios estructurales en estos compuestos hace que la relación  $c(1 - c)$  deba ser generalizada a:

$$n_c n_v = \frac{1}{2} [c_1(1 - c_3) + c_3(1 - c_1)] \quad (8.2)$$

donde  $c_1$  y  $c_3$  son las ocupaciones de los sitios estructurales  $M_1$  y  $M_3$ . En un trabajo reciente K. Arbi *et al.* [23] determino para las composiciones  $x = 0, 0.2$  y  $0.4$  del sistema LTAPO, la ocupación de los sitios  $M_1$  y  $M_3$ , permitiéndonos de esta manera determinar los valores de la relación  $n_c n_v$  dada por la expresión (8.2). Los resultados determinados son presentados en la Tabla 8-1.

Muestra	$c_1$	$c_3$	$n_c n_v$	$N n_c n_v$
LTPO	0.85	0.05	0.41	0.4075
LTAPO-02	0.81	0.13	0.36	0.4376
LTAPO-04	0.72	0.23	0.31	0.4332

Tabla 8-1. Ocupaciones de los sitios estructurales en compuestos  $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$  con  $x = 0, 0.2$  y  $0.4$

Puede inferirse de la Tabla 8-1 como el contenido de Litio en el sitio estructural  $M_3$  aumenta con el contenido en Litio de la muestra y de la misma forma la ocupación del sitio  $M_1$  disminuye. De esta forma se confirma que el aumento de Litio al generar repulsiones electrostáticas entre los iones Litio en los dos sitios favorece la ocupación del sitio  $M_3$  a expensas del sitio  $M_1$ . De manera proporcional la generación de vacantes hace que el sistema se halle percolado, disminuyendo los efectos percolativos sobre la conductividad de las muestras del sistema.

El salto del ion Litio es solo posible cuando los sitios contiguos están vacantes, de este modo la probabilidad de salto es mayor desde  $M_1$  hacia  $M_3$ ; cambiando a medida que aumenta el contenido en Litio del Sistema. Si se tiene en cuenta que el factor pre-exponencial de la conductividad es proporcional a  $N n_c n_v$ , el máximo estaría entorno a una concentración de Litio cercana a 1.3, como ya había manifestado en la Figura 8-11 y que puede nuevamente apreciarse en la representación de la Figura 8-12.

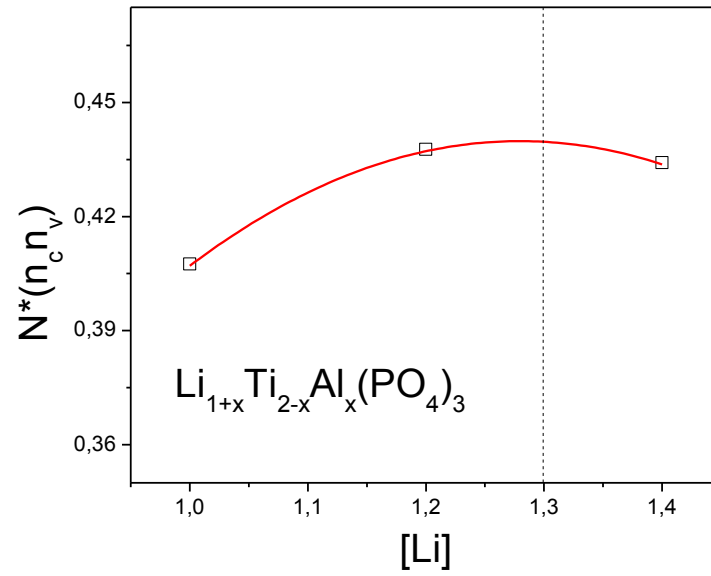


Figura 8-12. Variación de  $N * (n_c n_v)$  con el contenido en Litio de las muestras con estructura tipo NASICON (LTAPO)

## Referencias

- [1] D.P. Almond, G.K. Duncan, A.R. West, *Solid State Ionics* 8 (1983) 159-164
- [2] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Communications* 86 (1993) 689-693
- [3] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 203-207
- [4] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres, J. Sanz, *Solid State Ionics* 134 (2000) 219-228
- [5] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S.V. Polyanetskaya, Y.I. Gornikov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR – Neorganicheskiye Materialy* 23 (1987) 470
- [6] J.A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M.T. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 619-621
- [7] Y. Inaguma, M. Itoh, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 257-260
- [8] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, O. V'yunov, A. G. Belous, J.A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 5148-5152
- [9] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory 2<sup>nd</sup> Revised Edition* (2003) Taylor & Francis
- [10] M.B. Isichenko, *Reviews of Modern Physics* 64 (1992) 961-1043
- [11] A. Rivera, *Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional – Tesis Doctoral* (2003) Universidad Complutense de Madrid
- [12] C.P. Herrero, A. Várez, A. Rivera, J. Santamaría, C. León, O. V'yunov, A.G. Belous, J. Sanz, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3262-3268
- [13] D.L. Sidebottom, *Physical Review Letters* 83 (1999) 983-986
- [14] J.C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D.L. Sidebottom, *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 046501
- [15] D.L. Sidebottom, *Physical Review B* 61 (2000) 14507
- [16] M.E. Sotomayor, A. Várez, W. Bucheli, R. Jimenez, J. Sanz, *Ceramics International* 39 (2013) 9619-9626
- [17] W. Bucheli, T. Durán, R. Jimenez, J. Sanz, A. Várez, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838
- [18] A. Morata, S. García, M. Alario, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 363-367
- [19] A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, M.A. Laguna, M.L. Sanjuán, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 225-232
- [20] R. Jimenez, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1362-1371
- [21] R. Jimenez, A. Várez, J. Sanz, *Solid State Ionics* 179 (2008) 495-502
- [22] K. Arbi, S. Mandal, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1091-1097
- [23] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García, J. Sanz, *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 9290-9296

## Capítulo IX: Discusión General

Las investigaciones realizadas en esta Memoria están enfocados al estudio de los mecanismos de conducción en materiales con estructura tipo Perovskita (LLTO, LLSTO1 y LLSTO2) y tipo NASICON (LTAPO). Más concretamente los trabajos realizados tienen como objeto analizar el efecto que la coordinación de los iones Litio (Interacción Litio-Red) y la distribución de Litio/Vacantes (Interacción Litio-Litio) tienen en la conductividad.

Los compuestos LLTO-05 y LLTO-06 han sido estudiados previamente en el grupo de Investigación donde se desarrolla esta Tesis Doctoral; determinándose una estructura ortorrómbica en la muestra con menor contenido en Litio y tetragonal en la de mayor contenido; además cuando estas son sometidas a enfriamientos rápidos desde la temperatura de sinterización presentan estructura pseudo-cúbica. Los difractogramas de Rayos X de las muestras del sistema LLSTO1 exhiben picos de difracción típicos de una Perovskita cúbica. En el sistema LLSTO2, para las Perovskitas con bajo contenido en Litio la disposición de vacantes en planos alternos a lo largo del eje  $c$  (muestras con G.E.  $Pmmm$ ) es responsable de movimientos bidimensionales, los cuales se vuelven tridimensionales a medida que la distribución de vacantes se hace desordenada. En las muestras LLSTO2 existe una variación del grupo espacial a medida que disminuye la cantidad de vacantes, mostrando un cambio de estructura ortorrómbica (G.E.  $Pmmm$ ) a tetragonal (G.E.  $P4/mmm$ ) y posteriormente a cúbica (G.E.  $Pm\bar{3}m$ ). En estos compuestos, los iones Litio ocupan un único sitio en compuestos con simetría cúbica y dos sitios en compuestos con estructura tetragonal y ortorrómbica. En ambos casos, los iones Litio están situados en el centro de las ventanas plano-cuadradas que relacionan sitios  $A$  contiguos de la Perovskita.

En materiales con estructura tipo NASICON (LTAPO) el movimiento del Litio en la red de canales de conducción se puede considerar de tipo tridimensional (G.E.  $R\bar{3}c$ ). En esta estructura existen dos sitios,  $M_1$  y  $M_3$ , en los que el Litio está coordinado respectivamente a seis y cuatro oxígenos. La localización de vacantes en el cruce de tres caminos de conducción (sitios  $M_1$ ) favorece el movimiento de los iones a larga distancia.

### 1. Propiedades de transporte

Las muestras seleccionadas han sido estudiadas con Resonancia Magnética Nuclear *RMN* y Espectroscopia de Impedancias *IS*. Con la técnica *RMN*, se han estudiado la ocupación de los sitios estructurales y la movilidad del Litio a corta y larga distancia. Con el fin de obtener información complementaria sobre los mecanismos de conductividad de

los iones Litio, la frecuencia utilizada en *RMN* (11MHz) está situada en la zona donde es detectada la conductividad intrínseca del material. El rango espectral analizado con Impedancia Compleja es 20Hz – 1GHz. En ambas técnicas, el rango de temperaturas analizado fue 100K – 500K.

El estudio de la variación de la conductividad con la frecuencia ha permitido identificar distintos regímenes en la movilidad de los iones Litio. Con este fin, se ha propuesto la utilización del *Criterio de la Derivada*  $D_{\log \omega}(\log \sigma) = d(\log \sigma)/d(\log \omega)$  para identificar regímenes potenciales del tipo  $\omega^0$ ,  $\omega^n$  ( $0 < n < 1$ ) y  $\omega^1$ , asignados a conductividad dc, ac (régimen *UDR*) y *NCL* (Régimen de Perdidas Casi Constantes) del material. Para determinar la efectividad de este criterio, este método fue primero aplicado a la Perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.16}\text{Sr}_{0.16}\text{TiO}_3$  (LLSTO2-05), con el fin de separar las distintas contribuciones a la conductividad. Los parámetros así deducidos están de acuerdo con los deducidos mediante ajustes *CNLS* (*Complex Nonlinear Least Square*) empleando circuitos equivalentes. Los resultados de la derivada en conductores superiónicos, evidencian que para temperaturas por encima del ambiente es necesaria la ampliación de la ventana experimental de frecuencias, así de esta manera es posible ampliar el estudio de los diferentes regímenes e identificar comportamientos tales como variaciones en la pendiente de representaciones tipo Arrhenius e investigar mejor el régimen dispersivo de la conductividad.

En la región de altas frecuencias/bajas temperaturas se han podido analizar los pre-movimientos que preceden al salto de iones (Movimientos tipo *Hopping*). Las diferencias observadas en el factor pre-exponencial de la conductividad, muestran que los pre-movimientos realizados por los iones Litio son muy diferentes cuando están situados en una coordinación plano cuadrada o en el centro de octaedros regulares. En el primer caso la deslocalización de los iones en sitios equivalentes de la celdilla unidad es fácil; en el segundo caso, las vibraciones en los sitios ocupados es más probable. En Perovskitas  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$  (LLTO-06) y  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  (LLTO-05), los movimientos locales detectados a bajas temperaturas dan lugar al régimen “*Nearly Constant Loss*”, detectado en un amplio rango de frecuencias. En el caso de los compuestos con estructura tipo NASICON  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO-02) y  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  (LTAPO-04) los movimientos son de tipo vibracional, con  $\omega_e \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . En los dos tipos de muestras analizadas, los movimientos a largo alcance son responsables de valores de conductividad a temperatura ambiente, cercanos a  $10^{-3} \text{ S/cm}$ . Este hecho demuestra que no son necesarios pre-movimientos de tipo *NCL* para obtener valores elevados en la conductividad a larga distancia.

En el rango de frecuencias intermedias, se ha identificado una contribución de tipo potencial asociada al régimen *UDR*, que describe los procesos de *hopping* en conductores iónicos. El salto de iones está condicionado por las interacciones Litio-Litio, las cuales están descritas por el exponente  $n$  en el término  $\omega^n$  ( $0 < n < 1$ ), que tiene en cuenta el grado de correlación en el movimiento de los iones Litio. Estas interacciones disminuyen al subir la temperatura, lo que produce disminuciones en la energía de activación,  $E_a$ .

La energía de activación  $E_a$  está asociada con la energía de activación del salto microscópico,  $E_m$ , a través de la expresión  $E_m = (1 - n)E_a = \beta E_a$ , (Modelo Coupling), donde el término  $\beta = 1 - n$ . La energía microscópica,  $E_m$ , se obtiene de la rama de bajas temperaturas del máximo de  $T_1^{-1}$  en *RMN*, y la energía macroscópica,  $E_a$ , a partir de la



variación de la conductividad dc con la temperatura. En la expresión anterior,  $E_m$ , representa la energía que los portadores deben adquirir para iniciar el proceso de conducción y  $E_a - E_m = nE_a$  la penalización que sufren los iones para alcanzar el régimen de larga distancia. Esta penalización está producida por la interacción/correlación entre iones Litio, la cual desaparece, como se ha dicho anteriormente, a altas temperaturas.

En las muestras estudiadas, se han detectado desviaciones en el comportamiento Arrhenius de la conductividad, las cuales han sido asignadas a la existencia de dos regímenes de baja y alta temperatura (*BT* y *AT*) en el movimiento de los iones. Cada una de las regiones presenta parámetros  $\beta$ ,  $E_m$ ,  $E_a$  y  $\omega_e$  diferentes. En la determinación de los parámetros se ha asumido la relación  $E_m = \beta_{RMN} E_a^{RMN} = \beta_{IS} E_a^{IS}$  (Modelo Coupling). En el rango de bajas temperaturas, el acuerdo obtenido con las técnicas *RMN* e *IS* es bueno. En el caso de la muestra LLTO-05, los valores obtenidos por *IS* son  $E_a = 0.35$ ,  $E_m = 0.15$  y  $\beta = 0.42$  y por medio de *RMN* son  $E_a = 0.35$ ,  $E_m = 0.15$  y  $\beta = 0.43$ ; en la muestra LLTO-06 los valores son  $E_a = 0.35$ ,  $E_m = 0.15$  y  $\beta = 0.44$  y a través de *RMN* son  $E_a = 0.35$ ,  $E_m = 0.14$  y  $\beta = 0.4$ . En el caso de la muestra LTAPO-02, los valores obtenidos por *IS* son  $E_a = 0.28$ ,  $E_m = 0.18$  y  $\beta = 0.57$  y por medio de *RMN* los valores son  $E_a = 0.31$ ,  $E_m = 0.19$  y  $\beta = 0.6$ . El buen acuerdo obtenido demuestra que la información obtenida con ambas técnicas es equivalente.

En el rango de altas temperaturas, la comparación de los parámetros  $\beta$ ,  $E_m$ ,  $E_a$  es más difícil debido a la dificultad de determinar los valores de  $(\beta/n)$  con la técnica de Impedancia Compleja. Este hecho se presenta porque a altas temperaturas el régimen *UDR* se ha desplazado hacia frecuencias más altas de las que son accesibles en la ventana experimental en la que trabajamos. Hay que resaltar que estudios previos han demostrado la importancia de contar con al menos dos décadas de frecuencia para minimizar el error en la determinación del parámetro  $n$ . Los parámetros estimados con la técnica *RMN* son  $E_a = 0.23$ ,  $E_m = 0.15$  y  $\beta = 0.65$  para LLTO-05;  $E_a = 0.26$ ,  $E_m = 0.14$  y  $\beta = 0.54$  para LLTO-06 y  $E_a = 0.21$ ,  $E_m = 0.20$  y  $\beta = 0.95$  para LTAPO-02.

Dada la diferente fiabilidad asociada a la determinación de los valores de energía de activación con las técnicas *RMN* e *IS*, se puede concluir que las determinaciones más fiables son la energía  $E_m$  con *RMN* y  $E_a$  con *IS*, no siéndolo tanto los valores de los parámetros  $(n/\beta)$ .

El estudio más preciso de los mecanismos de relajación sugiere un cambio progresivo en el parámetro  $n$ , el cual estaría de acuerdo con el Modelo Coupling. El estudio de esta variación solo es posible con la técnica de Impedancia Compleja, con la que es posible estudiar la variación de la conductividad con la frecuencia para cada temperatura. Una vez determinada la variación del parámetro  $n$  con la temperatura, se procedió a ajustar los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$ , asumiendo la variación correspondiente en el exponente  $\beta$ , obteniéndose un buen ajuste experimental de los datos experimentales.

Se puede observar que los valores de  $\beta$  son mayores en las muestras con estructura tipo NASICON que en muestras con estructura tipo Perovskita. La asociación entre el parámetro  $n$  y la dimensionalidad del movimiento de los iones indica que los sistemas LLTO y LLSTO presentan dimensionalidades predominantemente 2D y 3D; en el caso

particular del sistema LLSTO2 la dimensionalidad varía con el contenido en Litio pasando de 2D a 3D observándose al tiempo un incremento en el parámetro de correlación. Debido a su estructura en las muestras LTAPO se esperaban resultados orientados a una dimensionalidad predominantemente 3D, sin embargo los valores de  $n$  determinados son representativos de materiales con dimensionalidades cercanas a 1; este hecho será abordado en la sección final de este capítulo.

Por otro lado, se ha observado que los valores de  $\beta$  aumentan con la temperatura, indicando una disminución del grado de correlación al subir la temperatura. Este aumento produce una disminución de la energía de activación  $E_a$  con la temperatura. La variación simultánea e inversamente proporcional de  $\beta$  y  $E_a$  están ligadas a una energía microscópica  $E_m$  constante con valores 0.15 eV para sistemas LLTO y 0.19 eV para LTAPO-02. De esta manera se identificó un régimen de transición entre los valores de  $E_a$  y  $E_m$  (Figura 7-10) cuyo comportamiento es sencillo para los materiales tipo Perovskita; en muestras con estructura tipo NASICON el comportamiento es más complejo, identificándose principalmente una región con un cambio importante en la energía de activación, donde el sistema necesita una cantidad de energía la cual podría ligarse con la generación de vacantes en los sitios  $M_1$  debido al desplazamiento del ion hacia  $M_3$ .

Otra observación interesante es la existencia de dos tiempos de correlación/residencia en sitios cristalinos a temperatura infinita en los dos regímenes estudiados. Se observa que el tiempo de correlación es muy bajo ( $10^{-14}s - 10^{-15}s$ ) en el régimen de bajas temperaturas aumentando apreciablemente en el segundo tramo de temperaturas ( $10^{-12}s - 10^{-13}s$ ).

En trabajos anteriores, se propone que la conductividad dc, toma la forma

$$\begin{aligned}\sigma_{dc}T &= \left[ \left( (Nq^2)c(1-c)/k \right) * \left( a^2/2d \right) \right] * (\omega_0 \exp(\Delta S_m/k)) * \exp(-E_a/kT) \\ &= K_n \omega_p = \sigma_0 * \exp(-E_a/kT) \\ \omega_p &= (\omega_0 \exp(\Delta S_m/k)) * \exp(-E_a/kT) = \omega_e * \exp(-E_a/kT)\end{aligned}$$

donde existe un término pre-exponencial dependiente de la concentración de portadores/vacantes y la distancia de salto, y un término que describe la activación térmica de la conductividad. En las expresiones adjuntas figuran frecuencias que están asociadas a movimientos locales,  $\omega_0$ , y de larga distancia,  $\omega_e$ , de los iones Litio. A partir de los valores  $\omega_e$ , es posible deducir el incremento de la entropía asociada al movimiento,  $\Delta S_m$ , observando un valor apreciablemente mayor en la muestra LLTO-05 (movimiento más desordenado) que en LLTO-06 y LTAPO-02 (movimiento más ordenado). Una comparación de los valores de energía y de la entropía de migración permite confirmar la tendencia general reportada en conductores iónicos que un incremento en uno de estos parámetros conlleva un aumento en el otro (Ley de Meyer-Neldel).

## 2. Influencia de los Factores Estructurales sobre la Conductividad

La variación de la estructura cristalina con la temperatura además de dar información sobre la evolución de los factores geométricos y simetría, nos da una idea de la dinámica de los átomos en la red a través de la evolución de los factores de agitación térmica (isótopos) con la temperatura. Un aumento de los mismos con la temperatura indica un mayor movimiento del átomo en el entorno de su sitio estructural, lo que varía temporalmente las distancias entre los sitios. Así, se han relacionado los cambios de pendiente detectados en las representaciones tipo-Arrhenius con los cambios en los factores de agitación térmica de los átomos en los sitios estructurales en las dos familias de compuestos analizados. De un modo más concreto, se puede observar que los cambios contemplados en la conductividad se corresponden con variaciones producidas en los factores de agitación de los átomos, especialmente oxígenos, deducidos en refinamientos estructurales con difracción de neutrones (Figura 9-1).

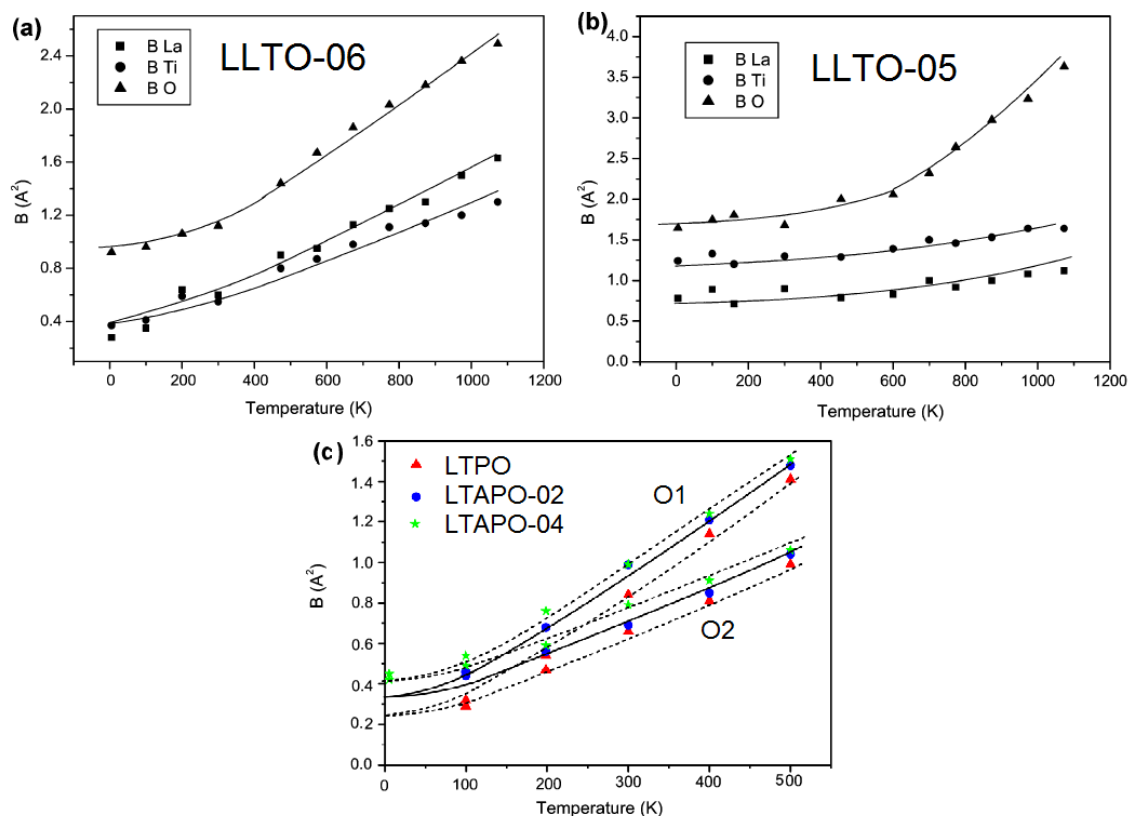


Figura 9-1. Dependencia de los factores térmicos con la Temperatura para (a) muestra ortorrómbica  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$ , (b) muestra romboédrica  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  y (c) muestras romboédricas LTAPO. Las figuras (a) y (b) se obtienen de [1] y la figura (c) de [2]

En los dos sistemas analizados, el aumento de los factores de agitación favorece la movilidad de los iones Litio, indicando que la coordinación de estos se ve afectada por la agitación de los iones Oxígeno. En muestras LTAPO, el factor de agitación térmica de los oxígenos O1 ligados a los iones Litio en los sitios  $M_3$  es mayor que el de los Oxígenos O2 ligados a  $M_1$ , indicando que los iones Litio localizados en los sitios  $M_3$  son los responsables de la mayor movilidad detectada en estos compuestos. En el compuesto

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , los iones Litio están preferencialmente situados en los sitios  $M_1$  a baja temperatura; sin embargo en compuestos  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con  $x = 0.2$  y  $0.4$ , el aumento de Litio hace decrecer la ocupación de los sitios  $M_1$ . Este hecho ha sido interpretado asumiendo que un aumento de Litio en la red de canales produce un aumento de las repulsiones electrostáticas entre iones Litios, lo que favorece la ocupación de los sitios  $M_3$  a expensas de los sitio  $M_1$  [2]. Este hecho se basa en la mayor separación existente entre sitios  $M_3$  ( $6 \text{ \AA}$ ) que entre sitios  $M_1$ - $M_3$  ( $3.5 \text{ \AA}$ ).

La energía de activación requerida para sacar los iones Litio del pozo de potencial es próxima a  $E_m = 0.19 \text{ eV}$ , siendo necesario posteriormente reducir los efectos de correlación para disminuir la energía de activación  $E_a$ .

En el caso del compuesto LTAP0-02, la energía de activación  $E_m = 0.19 \text{ eV}$  es constante y el descenso producido en el grado de correlación  $n$  (aumento de  $\beta$ ) es responsable de la disminución detectada en  $E_a$  al subir la temperatura. La disminución del grado de correlación en el movimiento se puede asociar a un aumento de la cantidad de vacantes en los sitios  $M_1$  (cruce de canales de conducción), lo que hace que los saltos de los iones Litio sean más eficaces, aumentando de este modo la movilidad de largo alcance. La creación de vacantes en este sistema tiene una energía de activación cercana a  $0.06 \text{ eV}$  [3]. Un estudio de la variación de la energía de activación con la temperatura (Figura 7-11, Sección 3 del Capítulo VII) indica la aparición de un máximo ( $0.32 \text{ eV}$ ) que se puede relacionar con la generación de vacantes anteriormente mencionada en los sitios  $M_1$ . La ausencia de transiciones estructurales sugiere que la energía  $E_m$  sea constante en el rango de temperaturas estudiado.

En materiales tipo Perovskita los iones Litio se encuentran coordinados a cuatro iones oxígeno en las ventanas plano cuadradas que conectan sitios contiguos de la Perovskita. En estos casos la energía de activación es cercana a  $E_m = 0.15 \text{ eV}$ , lo que explica la elevada movilidad de los iones Litio en el interior de la celda unidad. Este movimiento entre sitios equivalentes es responsable del régimen de perdidas constantes  $NCL$  detectado a bajas temperaturas. La existencia de pequeños giros octaédricos, que deforman las ventanas plano-cuadradas de la Perovskita impide el salto de los iones Litio a celdas contiguas vacías. El aumento de la agitación térmica de los iones Oxígeno favorece, sin embargo, el paso de los iones Litio a través de estas ventanas, beneficiando así la movilidad de los iones a larga distancia. En la región donde predominan los movimientos  $NCL$  la variación de los coeficientes de agitación térmica es pequeña, sin embargo en la región donde los movimientos hopping dominan la variación observada es mayor. El paso de los iones Litio por las ventanas plano-cuadradas reduce el grado de correlación entre iones aumentando de esta manera la conductividad dc medida en Perovskitas.

La apertura de la ventana plano-cuadrada en Perovskitas elimina el confinamiento de los iones Litio, haciendo que el mecanismo de salto de los iones predomine sobre los procesos de relajación  $NCL$ . Este hecho viene acompañado en las curvas  $1/T_1$  por la presencia de un pequeño hombro a  $160\text{K}$ , que separa los dos tipos de relajación. Este hecho sugiere que los dos mecanismos se excluyen, indicando que los dos procesos deberían considerarse en serie.

En el caso de las Perovskitas LLTO-05 y LLTO-06, los cambios detectados en los factores de agitación térmica de los Oxígenos, preceden los cambios producidos en la orientación de los octaedros a 700K. Los cambios producidos en el parámetro de correlación,  $n$ , son responsables del descenso de la energía de activación  $E_a$ . Sin embargo, los cambios estructurales producidos en la transición de fase ortorrómbica-tetragonal deberían afectar la energía de activación  $E_m$ . Desafortunadamente una medida de la conductividad a esta temperatura no ha sido posible en esta memoria.

En la muestra  $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$ , fue detectado un segundo máximo en la curva de relajación  $1/T_1$  que no es detectado en la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Este hecho ha sido asociado a la existencia de movimientos 2D en LLTO-06, favorecidos por la acumulación de vacantes en planos alternos de la Perovskita. Este hecho contrasta con la posible dimensionalidad de la conductividad en la muestra LLTO-05, en la que los saltos de los iones Litio se produce en seis direcciones (Conducción tipo 3D). En compuestos con estructura tipo NASICON, los sitios  $M_1$  están localizados en la intersección de los canales de conducción, dando lugar a una aparente conductividad tridimensional. Sin embargo, el análisis de los datos de RMN requiere la utilización de valores  $\beta$  elevados, característicos de una dimensionalidad menor [4]. Esta aparente contracción puede explicarse si tenemos en cuenta la relativa disposición de los sitios  $M_1$  y  $M_3$  (Figura 3-4). El salto de los iones Litio de los sitios  $M_3$  a  $M_1$  es únicamente posible en dos direcciones (Conducción tipo 1D), mientras que el salto de  $M_1$  a  $M_3$  es posible en seis direcciones (Conducción tipo 3D).

Para terminar, deberíamos destacar las dificultades generadas en este análisis por la presencia de dos sitios cristalinos en los compuestos LLTO-06 y LTAPO-02, la cual llevaría consigo la necesidad de considerar dos tiempos de residencia y de dos energías de activación diferentes. Por otro lado, la existencia de dos regímenes de movilidad a baja y alta temperatura hace todavía más difícil el análisis microscópico de la dinámica de los iones Litio.

La mayor complejidad mencionada debe reflejarse en el factor pre-exponencial de la conductividad. En compuestos con estructura tipo NASICON, la alternancia de sitios  $M_1$  y  $M_3$ , de distinta multiplicidad, podría dar lugar a expresiones del tipo:

$$\sigma T = \left[ \left( (Nq^2)/k \right) * 1/2 * [c_1(1 - c_3)/\tau_{e1} + c_3(1 - c_1)/\tau_{e2}] * \left( a^2/2d \right) \right]$$

donde  $\tau_{ei} = \tau_{0i} * \exp(-\Delta Si_m/k) * \exp(-Ei_a/kT)$  serían los tiempos de residencia en los sitios cristalinos. En cada sitio cristalino se deben definir una energía  $Ei_a$  y una entropía  $\Delta Si_m$ , existiendo mecanismos de relajación diferentes en tramos de temperatura diferentes. Este problema es muy complicado de tratar siendo necesario aumentar el número de determinaciones espectroscópicas independientes (Detección de señales RMN distintas para sitios cristalográficos diferentes). En un futuro, la posible diferenciación de distintas señales en RMN haría posible un estudio más detallado de los mecanismos de movilidad propuestos en esta Memoria para las dos familias de compuestos estudiados.

En el caso del estudio de las propiedades de transporte a lo largo de los canales de conducción en compuestos con estructura tipo NASICON, la disposición en serie de los dos sitios hace que predomine el comportamiento del sitio que tiene menor movilidad. Este hecho hace que la contribución de los dos sitios sea diferente en estudios de conductividad y de los procesos de relajación *RMN*, en los que el peso podría ser semejante. Esto explicaría que en el caso de estos materiales se hace más complicada la relación cuantitativa entre los resultados obtenidos mediante *RMN* y los resultados obtenidos mediante *IS*.

## Referencias

- [1] A. Várez, M.T. Fernández, J.A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2404-2412
- [2] K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhn, F. García, J. Sanz, *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 9290-9296
- [3] K. Arbi, M. Tabellout, M.G. Lazarraga, J.M. Rojo, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 094302
- [4] D.L. Sidebottom, *Physical Review* 83 (1999) 983-986





## Capítulo X: Conclusiones

En esta memoria se han analizado la movilidad de los iones Litio en redes tridimensionales de canales de conducción en compuestos con estructura tipo Perovskita y NASICON. En los mejores conductores de estas familias de compuestos, la conductividad a temperatura ambiente es cercana a  $10^{-3} \text{ S/cm}$ , lo que convierte a estos compuestos en buenos candidatos para electrolitos sólidos en baterías de Litio.

1. En este estudio se ha puesto de manifiesto las ventajas derivadas de la utilización conjunta de técnicas difractométricas y espectroscópicas. El estudio de las interacciones mantenidas por los iones Litio con su entorno (Interacciones dipolares, cuadrupolares y desplazamiento químico) con *RMN* ha permitido confirmar la naturaleza de los sitios ocupados y analizar la movilidad de los iones Litio. La utilización de las técnicas *IS* en el rango de frecuencias  $20\text{Hz} - 1\text{GHz}$  y temperaturas  $100\text{K} - 500\text{K}$  ha permitido analizar los movimientos de Litio a corta y larga distancia, así como las diferencias que presenta la conductividad en las dos familias estudiadas.
2. En las dos series de compuestos analizados, los iones Litio tienen una coordinación diferente, haciendo que los movimientos locales a baja temperatura sean del tipo *NCL* en Perovskitas y de tipo vibracional en compuestos con estructura tipo NASICON. La aparición del régimen *NCL* en Perovskitas está asociado a movimientos locales del Litio entre sitios equivalentes dentro de la celda unidad, los cuales no participan al movimiento del Litio a larga distancia. Los movimientos locales del Litio están acoplados a la elevada polarizabilidad de la red cristalina en Perovskitas para dar lugar al régimen *NCL*.

En el caso de los NASICONES los iones Litio vibran en los sitios cristalinos antes de participar en procesos de conductividad a largo alcance, este hecho unido a la menor polarizabilidad de la red cristalina produce la ausencia de comportamiento *NCL*. La ausencia del proceso *NCL* en compuestos con estructura tipo NASICON demuestra la ausencia de una correlación necesaria entre los pre-movimientos de tipo local y los movimientos de largo alcance.

3. Los movimientos tipo hopping encontrados confirman la validez del Modelo Coupling, según el cual las energías de activación micro,  $E_m$ , y macroscópicas,  $E_a$ , están relacionadas mediante la expresión  $E_m = (1 - n)E_a = \beta E_a$ , donde  $\beta$  tiene en cuenta el grado de correlación en el movimiento de los iones Litio. El estudio de esta correlación en compuestos con estructura tipo NASICON resulta difícil

debido a la existencia de dos sitios para el Litio y la presencia de un cierto nivel de heterogeneidad en las muestras estudiadas.

4. En las dos familias analizadas, las curvas de conductividad presentan marcadas desviaciones del comportamiento Arrhenius, las cuales ponen de manifiesto la existencia de dos regímenes en la conducción. Cada una de estas regiones está definida por un conjunto de valores  $(\tau, E_m, \beta, E_a)$ ; los cuales son difíciles de determinar con una sola técnica. En esta Memoria fué necesario recurrir a un ajuste simultáneo de los datos de conductividad y *RMN* para poder determinar con cierta precisión estos parámetros.
5. En el análisis de los datos *RMN* y de conductividad, han sido estimados los valores de las frecuencias de intento  $\omega_0$  y  $\omega_e$ , así como tiempos de residencia de los iones Litio en los sitios estructurales,  $\tau_0$ , a temperatura infinita. La determinación de la frecuencia de intento  $\omega_p$  a cada temperatura ha permitido confirmar los valores del Coeficiente de Difusión determinados con la técnica *RMN* de Gradiente de Campo Pulsado. De un modo general, el acuerdo obtenido en Perovskitas es mejor que en compuestos con estructura tipo NASICON.
6. En el caso de Perovskitas dopadas con Estroncio, el estudio de los factores pre-exponenciales con el contenido en Litio ha mostrado la existencia de fuertes disminuciones de conductividad cuando el contenido total en vacantes,  $n_t = Li + \square_A$ , se acerca al valor del umbral de percolación de redes bi- y tridimensionales. Este hecho pone de manifiesto que en Perovskitas las vacantes en sitio *A* y los iones Litio son equivalentes. En el caso de los compuestos con estructura tipo NASICON en los que las vacantes son móviles, la definición de los umbrales de percolación no es posible.
7. La existencia de dos sitios estructurales para los iones Litio en compuestos LTAPO hace que la descripción de la conductividad presente una mayor complejidad. La creación de vacantes en los sitios  $M_1$  (Intersección de los canales de conducción) aumenta fuertemente la movilidad de los iones Litio haciendo necesaria la diferenciación de los dos sitios en el estudio de estos compuestos. Por otro lado, cada sitio  $M_1$  está conectado a seis sitios  $M_3$  y cada sitio  $M_3$  a dos sitios  $M_1$ . La existencia de dos sitios con diferente conectividad hace necesaria una reformulación del factor pre-exponencial que tenga en cuenta esta característica.
8. Este tipo de estudio deberá ser extendido a otros conductores iónicos rápidos con el fin de identificar los parámetros que condicionan la movilidad de los iones Litio a corta y larga distancia. El estudio detallado de la movilidad iónica en compuestos con estructura tipo NASICON requiere la utilización conjunta de técnicas espectroscópicas y de métodos de simulación *DFT* y Dinámica Molecular. En este tipo de trabajos se deberá analizar la influencia que tiene la estructura (Interacción Litio-red) y las interacciones Litio-Litio en la conductividad. La comparación de los datos de conductividad con los obtenidos con la técnica *RMN* de Gradiente de Campo Pulsado (*PFG*), permitirá deducir variaciones producidas en los Coeficientes de Difusión y en la cantidad de portadores al variar la temperatura.

## Publicaciones

- ✓ **Humidity Related Low Temperature Conductivity Hysteresis of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Ceramics. Structural Disorder Relationship**  
*R. Jiménez, W. Bucheli, A. Várez, J. Sanz*  
*Fuel Cells* Vol. 11 No. 5 (2011) 642-653.
  
- ✓ **Li Motion Mechanics in  $(\text{Li}, \text{Na})_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $x=0.067$  and  $0.167$ ) Series Followed by ND, NMR and Impedance Spectroscopy**  
*A. Várez, A. Rivera, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz*  
*MRS Proceedings* 1313 (2011) 31-36.
  
- ✓ **On the Influence of the Vacancy Distribution on the Structure and Ionic Conductivity of A-Site-Deficient  $\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  Perovskites**  
*W. Bucheli, T. Durán, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez*  
*Inorganic Chemistry* 51 (2012) 5831-5838.
  
- ✓ **The  $\log \sigma$  vs.  $\log \omega$  derivative plot used to analysis the a.c. conductivity. Application to fast  $\text{Li}^+$  ion conductors with perovskite structure**  
*W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez*  
*Solid State Ionics* 227 (2012) 113-118.
  
- ✓ **Structural Characterization and Li conductivity of  $\text{La}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{Li}_{1/2-x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) Perovskites**  
*M.E. Sotomayor, A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz*  
*Ceramics International* 39 (2013) 9619-9626.
  
- ✓ **Near Constant Loss regime in fast ion conductors analyzed by Impedance and NMR spectroscopies**  
*W. Bucheli, K. Arbi, A. Várez, J. Sanz, R. Jiménez, J.R. McDonald*  
*En fase de Redacción* (2013).
  
- ✓ **Correlated Li ions motions in fast ion conductors investigated by Impedance and NMR techniques in Perovskite and NASICON compounds.**  
*W. Bucheli, K. Arbi, A. Várez, R. Jiménez, J. Sanz*  
*En fase de Redacción* (2013).

## Comunicaciones a Congresos

✓ **IX Reunión Nacional de Electrocerámica**

Leganés – España, Junio 2009

“Conductividad Mixta Iónica-Electrónica en Muestras Cerámicas del Sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ”

W. Bucheli, A. Várez, J. Sanz, R. Jiménez

✓ **MRS Fall Meeting**

Boston – Estados Unidos, Noviembre 2010

“Li Motion Mechanics in  $(\text{Li, Na})_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $x=0.067$  and  $0.167$ ) Series Followed by ND, NMR and Impedance Spectroscopy”

A. Várez, A. Rivera, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz

✓ **I Workshop NANOLICOM**

Kiev – Ucrania, Diciembre 2010

“Li fast ion conductors with Perovskite and NASICON structure. A parallel NMR, Spectroscopy and Neutron Diffraction Study”

R. Jiménez, W. Bucheli, V. Díez, I. Sobrados, D. Tonti, J. Sanz

✓ **X Reunión Nacional de Electrocerámica**

Madrid – España, Junio 2011

“Influencia de la Composición en la Estructura y en la Conductividad de la Solución Sólida  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0.04 \leq x \leq 0.167$ )”

T. Durán, N. Jiménez, A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz

✓ **II Workshop NANOLICOM**

Le Mans – Francia, Octubre 2012

“Structural Details of Sr-doped LLTO Perovskites. The Importance of the Amount and Vacancies Distribution on Transport Properties”

A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, M.E. Sotomayor, T. Durán

“The Influence of A Vacancy Distribution on the Ionic Conductivity of A-site Deficient  $\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  Perovskites”

R. Jiménez, W. Bucheli, T. Durán, J. Sanz, A. Várez

“Li Dynamics in fast ion conductors followed by NMR spectroscopy”

J. Sanz, W. Bucheli, R. Jiménez, A. Várez

“The  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$  derivative plot used to analyze the ac conductivity.

Application to fast  $\text{Li}^+$  ion conductors with perovskite structure”

W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez

✓ **XI Reunión Nacional de Electrocerámica**

Zaragoza – España, Junio 2013

“On the origin of the Deviation from Vegard’s Law in the  $\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{La}_{1/2-x}\text{TiO}_3$  Solid Solution”

*M.E. Sotomayor, A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, E. Urones, E. García*

✓ **III Workshop NANOLICOM**

Vilnius – Lituania, Octubre 2013

“Near Constant Loss regime in fast ion conductors analyzed by Impedance and NMR spectroscopies”

*R. Jiménez, W. Bucheli, K. Arbi, A. Várez, J. Sanz*

“On the influence of vacancies distribution on the structure and ionic conductivity of  $\text{La}_{1/2-x}\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_{2x}\text{TiO}_3$  system with perovskites structure”

*M.E. Sotomayor, A. Várez, W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, E. Urones, E. García*

“Structural factors that enhance Li mobility in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) fast ion conductors investigated by Neutron diffraction in the temperature range 100 – 500K”

*K. Arbi, W. Bucheli, R. Jiménez, A. Kuhn, F. García, A. Várez, J. Sanz*

“Application of COUPLING Model to study of materials with Perovskite and NASICON-type structure”

*W. Bucheli, R. Jiménez, J. Sanz, A. Várez, K. Arbi*



## Anexos

### 1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La interacción del momento magnético de los núcleos,  $\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}$ , con un campo magnético externo ( $\mathbf{B}_0$ ) produce la separación de los niveles energéticos de los núcleos, inicialmente degenerados.

La energía de cada nivel viene dada por la expresión:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I-1, \dots, -1 \quad (\text{A.1})$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\gamma$  es la constante giromagnética que es propia del núcleo estudiado [1] y  $m$  es el número cuántico nuclear que tiene en cuenta la orientación del espín  $\mathbf{I}$  respecto al campo magnético externo (eje  $z$ ). La separación de niveles de energía,  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ , es del orden de  $\approx 10^{-7} \text{ eV}$ .

En equilibrio las poblaciones de los niveles de energía siguen una estadística de Boltzman:

$$n_{i+1}/n_i = e^{-\Delta E/K_B T} \quad (\text{A.2})$$

donde  $K_B$  corresponde a la constante de Boltzman,  $n_{i+1}$  y  $n_i$  representan los niveles con energías  $E_{i+1}$  y  $E_i$ . Los niveles desdoblados poseen poblaciones definidas por la estadística de Maxwell-Boltzman. La suma vectorial de los momentos magnéticos genera una magnetización en la dirección del campo magnético externo  $\mathbf{B}_0$ , dada por:

$$M = \mu^2 N B_0 / 3 K_B T \quad (\text{A.3})$$

donde  $\mu$  es el módulo del momento magnético nuclear y  $N$  es el número de espines por unidad de volumen.

Para llevar a cabo la detección de la señal RMN, es necesario variar la ocupación de los niveles de energía. Para ello se aplica un campo de radiofrecuencias  $B_1(\nu)$ , a la frecuencia definida por la expresión

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (\text{A.4})$$

La frecuencia asociada a esta separación  $E = h\nu$  es conocida como *frecuencia de Larmor* y depende del valor del campo  $B_0$ ; la frecuencia de resonancia se halla en el rango de las radiofrecuencias ( $\approx 100\text{MHz}$ ).

### 1.1 Detección de la señal de RMN

La irradiación de la muestra con el campo de radiofrecuencias produce la absorción de energía y la modificación de las poblaciones de los niveles de energía. La detección del proceso de absorción o la vuelta al equilibrio del sistema de espines irradiados, es la base de la detección RMN.

En la actualidad, la mayoría de espectrómetros usan la técnica de *RMN* con transformada de Fourier (*TF-RMN*), desarrollada por R. Ernst. Con esta técnica se irradia simultáneamente todo el rango espectral con un pulso estrecho ( $1 - 5\mu\text{s}$ ) de radiofrecuencias. Durante el proceso de relajación, la propia bobina de irradiación recoge la señal generada por la muestra irradiada, señal *FID* (Free Induction Decay). La aplicación de la transformada de Fourier a la señal *FID* permite obtener el espectro *RMN* en frecuencias [2].

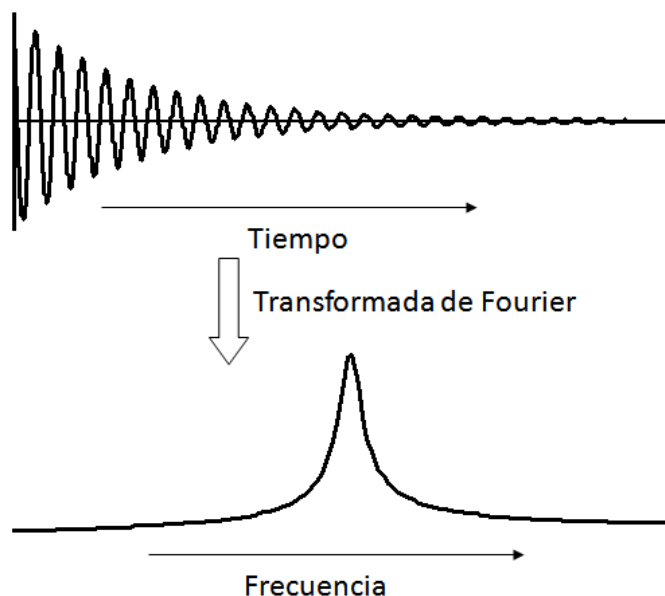


Figura A-1. Señal *FID* obtenida en el dominio del tiempo y aplicación de la Transformada de Fourier para identificar el espectro en el dominio de las frecuencias

Generalmente se utiliza un modelo vectorial para describir lo que ocurre en la muestra durante el proceso de detección *RMN*. En equilibrio, los momentos magnéticos de los núcleos, precesan alrededor del campo magnético externo (eje  $z$ ), haciendo que la Magnetización total  $\mathbf{M}$  se encuentre orientada a lo largo del campo  $B_0$  (componente longitudinal). Este resultado es la consecuencia de que cada núcleo precesiona con una fase diferente, haciendo que la resultante transversal sea cero.

Al aplicar el pulso de radiofrecuencias, se genera un campo magnético  $\mathbf{B}_1$  perpendicular al campo estático  $\mathbf{B}_0$ , que hace girar los momentos magnéticos de los



átomos a la frecuencia de Larmor en el plano  $xy$  del sistema de referencia del laboratorio (SRL). La presencia del campo  $\mathbf{B}_1$  hace que los núcleos empiecen a girar en fase, haciendo que la componente transversal de la magnetización crezca y la componente longitudinal disminuya.

Para describir el fenómeno de absorción de RMN se suele introducir un sistema de referencia rotante (SRR) que gira en torno al eje  $z$  a la misma frecuencia que  $\mathbf{M}$ ,  $\omega_L = \gamma B_0$ . En este sistema, el campo magnético  $\mathbf{B}_1$  permanece fijo a lo largo del eje  $y'$ .

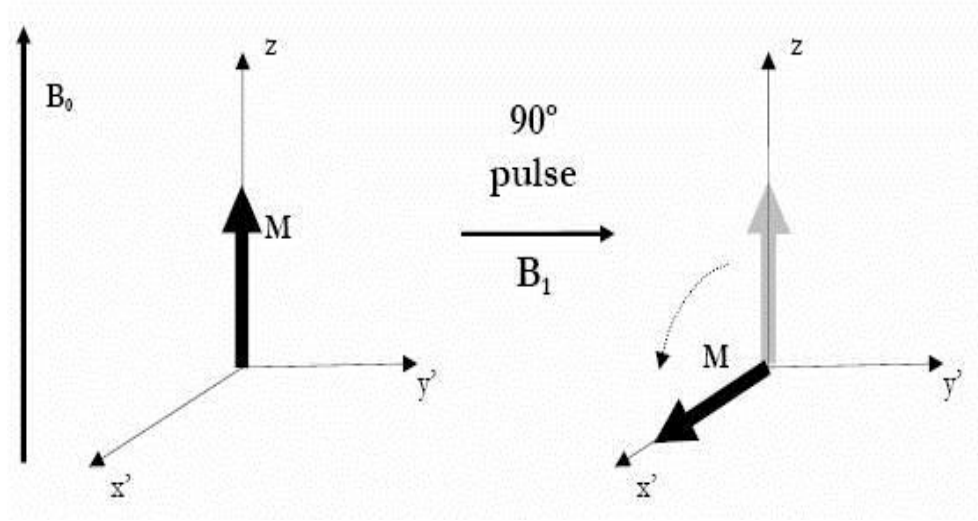


Figura A-2. Pulso aplicado durante un determinado tiempo hasta conseguir girar la magnetización  $90^\circ$  en torno al eje  $y$  hasta llevarla exactamente sobre el eje  $x$

En presencia de los campos  $\mathbf{B}_0$  y  $\mathbf{B}_1$ , el vector Magnetización precesiona entorno al campo efectivo  $\mathbf{B}_{eff}$ , de acuerdo con la expresión:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{B}_{eff}), \quad \text{con } B_{eff} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} \quad (\text{A.5})$$

Como se mencionó antes la aplicación del campo  $\mathbf{B}_1$  produce la rotación de la magnetización en el plano  $y'z'$  del sistema SRR, el ángulo rotado es definido por la ecuación A.6. Si se escoge  $t_p$  de manera que  $\theta = \pi$  (pulso de  $\pi$ ), el pulso invertirá la orientación de la magnetización; si  $\theta = \pi/2$  (pulso de  $\pi/2$ ), el pulso dispondrá la magnetización en el plano perpendicular a  $\mathbf{B}_0$  (Figura A-2).

$$\theta = 2\pi\gamma B_1 t_p \quad (\text{A.6})$$

La localización de la magnetización en el plano  $xy$  es importante para la detección RMN, ya que es en este plano donde se ha puesto la bobina de recepción, y donde mejor se detecta las variaciones de flujo magnético generado durante la rotación de la magnetización alrededor de  $\mathbf{B}_0$ , durante los procesos de relajación [3].

## 1.2 Interacciones Cuadrupolares

La interacción entre los momentos magnéticos,  $\mu_n = \gamma_n \hbar I_n$ , de los átomos y los campos eléctricos generados por las cargas que rodean al átomo, son descritas con el Hamiltoniano:

$$H_{ij}^C = \left( \frac{e^2 q Q}{2I(I-1)} \right) (3\cos^2\theta - 1) [I_n(I_n + 1) - 3m^2] \quad (\text{A.7})$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $I$  es el espín y  $m$  la tercera componente de  $I$ ,  $Q$  es el momento cuadrupolar de los núcleos y  $q$  es el gradiente del campo del cristal.

En el caso de interacciones cuadrupolares mantenidas por el átomo (espín  $I$ ) con los átomos de oxígeno cercanos, el espectro *RMN* presenta señales formadas por  $2I + 1$  transiciones. A medida que aumenta  $I$ , el número de transiciones aumenta, haciendo que el espectro ocupe una región espectral mayor. Este hecho hace que en ciertos casos sea difícil irradiar todo el espectro con la misma intensidad (irradiación selectiva).

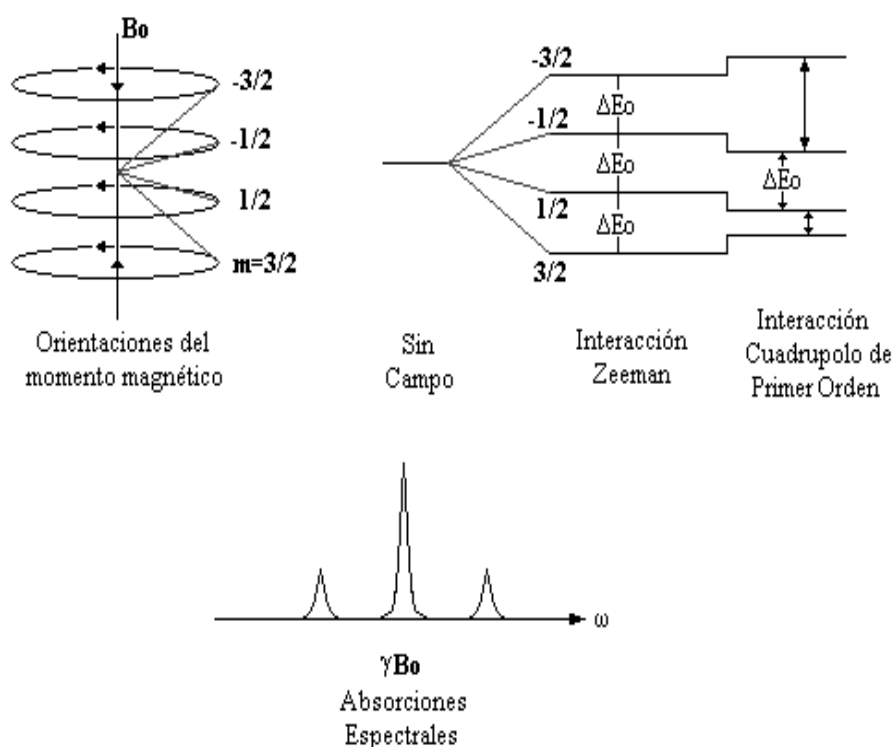


Figura A-3. Desdoblamiento de niveles producido por la interacción de los núcleos ( $I = 3/2$ ) con el campo  $B_0$ . A la derecha se indica el desdoblamiento producido por las interacciones Zeeman y cuadrupolares. En la parte inferior se indica el desdoblamiento espectral producido por las interacciones cuadrupolares.

En el caso de espines semienteros  $I = n/2$ , el espectro estará formado por  $2I + 1$  transiciones. Si los poliedros de coordinación no están deformados, la transición central  $1/2 \rightarrow -1/2$  no es desplazada por las interacciones cuadrupolares, permitiendo así determinar el desplazamiento químico de los átomos. Como se puede observar en la Figura A.3, en el espectro *RMN* de Litio ( $I = 3/2$ ) se detectan tres transiciones, una central  $(-1/2, 1/2)$  y dos laterales a partir de las cuales es posible determinar las constantes cuadrupolares  $C_Q$  y  $\eta$ .

De un modo general, la interacción cuadrupolar viene definida por la constante:

$$C_Q = e^2 Q V_{zz} / h \quad (\text{A.8})$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $Q$  es el momento cuadrupolar del núcleo,  $V_{zz}$  es el valor principal del gradiente del campo eléctrico y  $h$  es la constante de Planck.

Si los poliedros están muy deformados, las interacciones cuadrupolares son responsables de las modificaciones detectadas en la forma de las transiciones (efectos cuadrupolares de segundo orden). El estudio de la forma de las transiciones centrales permite en ciertos casos determinar la magnitud de las interacciones cuadrupolares.

### 1.3 Interacciones Dipolares

La interacción entre los momentos magnéticos,  $\mu_n = \gamma_n h I_n$ , de átomos iguales está descrita por el hamiltoniano

$$H_{ij}^D = \left( \gamma_i \gamma_j h^2 / r_{ij}^3 \right) (3 \cos^2 \theta - 1) (3 I_{zi} I_{zj} - I_i I_j) \quad (\text{A.9})$$

donde  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$  representan los momentos magnéticos de los átomos,  $r_{ij}$  es la distancia que separa los dos átomos en interacción y  $\theta$  es el ángulo formado por el radio vector  $r_{ij}$  y el campo magnético externo.

En el caso de las interacciones dipolares entre átomos diferentes, el término de espín se simplifica considerablemente.

$$H_{ij}^D = \left( \gamma_i \gamma_j h^2 / r_{ij}^3 \right) (3 \cos^2 \theta - 1) (3 I_{zi} I_{zj}) \quad (\text{A.10})$$

De un modo general, las interacciones dipolares decrecen rápidamente con la distancia, de modo que las interacciones mantenidas por átomos separados por distancias mayores de  $3\text{\AA}$  son ya pequeñas. En general, el espectro *RMN* se ensancha (segundo momento  $S_2$ ) de acuerdo con la expresión

$$S_2 = \sum_{ij} \left( \gamma_i^2 \gamma_j^2 h^4 / r_{ij}^6 \right) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 (3 I_{zi} I_{zj} - I_i I_j)^2 + \sum_{ij} \left( \gamma_i^2 \gamma_j^2 h^4 / r_{ij}^6 \right) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 (3 I_{zi} I_{zj})^2 \quad (A.11)$$

donde  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$  son los momentos magnéticos de átomos iguales y diferentes al estudiado. En el caso de muestras policristalinas, los factores angulares deben ser promediados sobre todas las orientaciones de los cristalitos.

### 1.4 Desplazamiento Químico

En el caso que las interacciones dipolares y cuadrupolares sean pequeñas, el estudio *RMN* permite detectar el desplazamiento químico de los núcleos. Este desplazamiento es debido a la capacidad que el campo magnético externo  $B_0$  tiene de polarizar los electrones que rodean al núcleo estudiado. De un modo más concreto, el campo  $B_0$  hace girar estos electrones alrededor suyo produciendo un campo magnético opuesto al aplicado que desplaza la señal *RMN*. Este desplazamiento depende del tipo de enlace químico en el que están involucrados los electrones, haciendo que este desplazamiento sea un parámetro que caracteriza el entorno químico del átomo estudiado.

De un modo general, el desplazamiento químico puede ser descrito con un elipsoide con tres ejes diferentes, en el que la distancia del centro a cada punto de la superficie es proporcional al valor del desplazamiento químico en esa orientación del cristal. La existencia de muchas orientaciones con valores cercanos a los de los tres ejes principales del elipsoide, hace que el espectro de las muestras policristalinas muestre tres máximos en su envolvente experimental (simetría ortorrómbica). Si el elipsoide es de revolución entorno de un eje de simetría, se dice que el entorno del átomo presenta simetría axial. En este caso, el espectro tendrá dos máximos de altura diferente. Si el elipsoide es una esfera, el espectro está formado por una línea con un solo máximo (simetría cúbica).

### 1.5 Técnica MAS (Magic Angle Spinning)

En la mayor parte de los casos, los campos magnéticos generados por los átomos en una determinada posición dependen de la orientación de la muestra respecto al campo  $B_0$ ; este hecho es responsable del ensanchamiento de las señales *RMN* observado en muestras en polvo.

La rotación de la muestra entorno a un eje inclinado  $54^\circ 44'$  (Técnica *MAS*) respecto al campo  $B_0$ , reduce fuertemente las interacciones dipolares, cuadrupolares y desplazamiento químico aumentando considerablemente la resolución experimental. Con la Técnica *MAS* se reduce fuertemente el término  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ , presente en los hamiltonianos de las interacciones dipolares, cuadrupolares y de desplazamiento químico.

La rotación de la muestra en espectros *MAS* produce la aparición de señales igualmente espaciadas (velocidad de rotación expresada en ciclos/s) que reproduce la envolvente experimental del espectro tomado en condiciones estáticas. Cuando la velocidad de rotación aumenta, la separación entre las bandas de rotación aumenta, haciendo que el número de bandas de rotación disminuyan y que la intensidad de la banda localizada en el centro de gravedad del espectro aumente. Cuando la velocidad de rotación es mayor que la anchura de la señal *RMN*, únicamente será detectada una señal estrecha, centrada en el valor del desplazamiento químico.

De un modo general, las interacciones dipolares dependen de la distancia que separa los átomos y de la magnitud de los momentos magnéticos de los átomos que rodean al átomo estudiado. Este hecho hace que la velocidad de giro en los experimentos *RMN* deba aumentar considerablemente en muestras con interacciones dipolares intensas (fluoruros, compuestos orgánicos...). Si los átomos que rodean al átomo estudiado tienen momentos magnéticos pequeños, la velocidad de rotación puede ser menor. En caso de óxidos, las interacciones dipolares son pequeñas como consecuencia de que la mayor parte de los átomos de oxígeno ( $^{16}\text{O}$ ) tienen momento magnético nulo.

En átomos con espín  $I > \frac{1}{2}$ , el estudio de los espectros *MAS-RMN* permite deducir las constantes cuadrupolares  $C_Q$  y  $\eta$ , que describen la simetría local y las distorsiones de los poliedros de coordinación. En el caso de átomos con espín  $\frac{1}{2}$ , el estudio de los espectros permite determinar las constantes  $\delta_{iso}$ ,  $\Delta\sigma$  y  $\eta$ . El valor del desplazamiento químico,  $\delta_{iso}$ , permite obtener información acerca de la naturaleza química del entorno, y las constantes  $\Delta\sigma$  y  $\eta$  de las distorsiones producidas en el poliedro de coordinación.

## 2. Espectroscopia de Impedancias (IS)

### 2.1 Conceptos Básicos de Medición de Impedancias

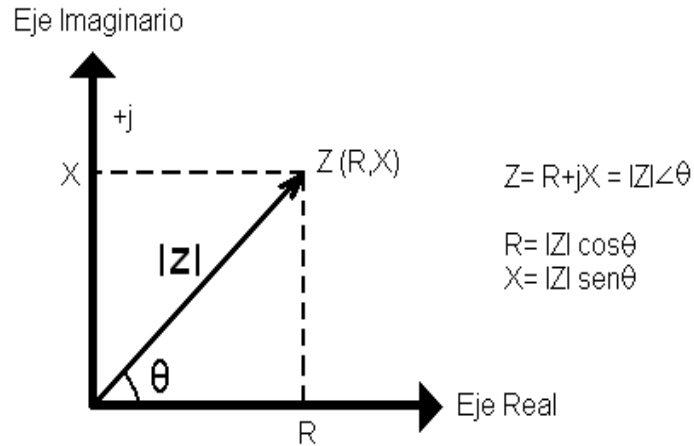


Figura A-4. Representación vectorial de la Impedancia en el plano xy.

La impedancia eléctrica es identificada como la resistencia que un circuito presenta al paso de la corriente alterna. La impedancia es una cantidad compleja la cual es representada gráficamente con un vector en el plano. La medida de impedancia requiere la aplicación a la celda de medida de una señal  $v(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , donde  $\omega = 2\pi f$ , y la medida de la corriente resultante  $i(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ , donde  $\theta$  es la diferencia de fase entre el voltaje e intensidad de corriente. Si  $\theta = 0$  el comportamiento es puramente resistivo. En general, la impedancia de la muestra a la frecuencia  $f$  es un número complejo que tiene por ángulo el desfase voltaje-corriente y por modulo la relación de amplitudes  $V_0/I_0$ .

El vector impedancia consiste de una parte real (Resistencia, R) y una parte imaginaria (Reactancia, X). Existen otras cantidades relacionadas con la impedancia, denominadas Inmitancia [4]. Estas representaciones contienen las cuatro funciones dieléctricas, descritas por las relaciones:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{A.12})$$

$$M^* = M' + jM'' = 1/\varepsilon^* \quad (\text{A.13})$$

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad (\text{A.14})$$

$$Z^* = Z' - jZ'' = 1/Y^* \quad (\text{A.15})$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\varepsilon^*$  es la permitividad dieléctrica compleja,  $M^*$  el modulo eléctrico,  $Y^*$  la admitancia compleja,  $Z^*$  la impedancia compleja y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío. Todas estas funciones son una representación del mismo fenómeno físico y por lo tanto contienen la misma información. Sin embargo, la información que puede ser extraída en cada representación es diferente, al estar analizadas diferentes magnitudes físicas.

Los espectros de Inmitancia se obtienen variando la frecuencia de trabajo. De forma general, suele usarse la admitancia para la caracterización de conductores iónicos. En

estas medidas, la relación entre el área de contacto  $A$  y el espesor de la muestra  $d$  debe ser lo suficientemente grande para que la aproximación de condensador de placas plano-paralelas se cumpla [4]. La relación entre la capacidad y la conductividad del condensador asociado es dada por la expresión:

$$C = \frac{A}{d} \varepsilon \varepsilon_0 \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{A}{d} Y \quad (\text{A.16})$$

donde  $\sigma$  es la conductividad y  $C$  la capacidad. En esta expresión  $\varepsilon$  y  $\varepsilon_0$  representan las permitividades de la muestra y del vacío respectivamente. Con las técnicas actuales de medida, es posible analizar hasta 18 órdenes de magnitud en frecuencia.

## 2.2 Circuitos Equivalentes

Los circuitos equivalentes son usados para describir las propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos. En muy pocas ocasiones la respuesta eléctrica puede ser descrita usando un solo elemento, siendo necesario el uso de circuitos que están formados por varios elementos dispuestos en serie o paralelo. Con frecuencia, la impedancia eléctrica no puede ser aproximada por un circuito con elementos discretos (resistencias, condensadores), proponiendo diferentes autores el uso de elementos dispersivos *CPE* (*Constant Phase Element*). En este tipo de análisis es habitual el uso de un *Código de Descripción de Circuitos CDC*; este código es la traslación de un circuito equivalente a una representación que pueda ser interpretada por un programa. Tiene la forma de una cadena de símbolos en el cual cada carácter representa un tipo específico de elemento, de esta forma los elementos son representados con una letra:  $R$  para resistencias,  $C$  para capacitancias,  $L$  para inductancias y  $Q$  para los elementos *CPE* [5, 6].

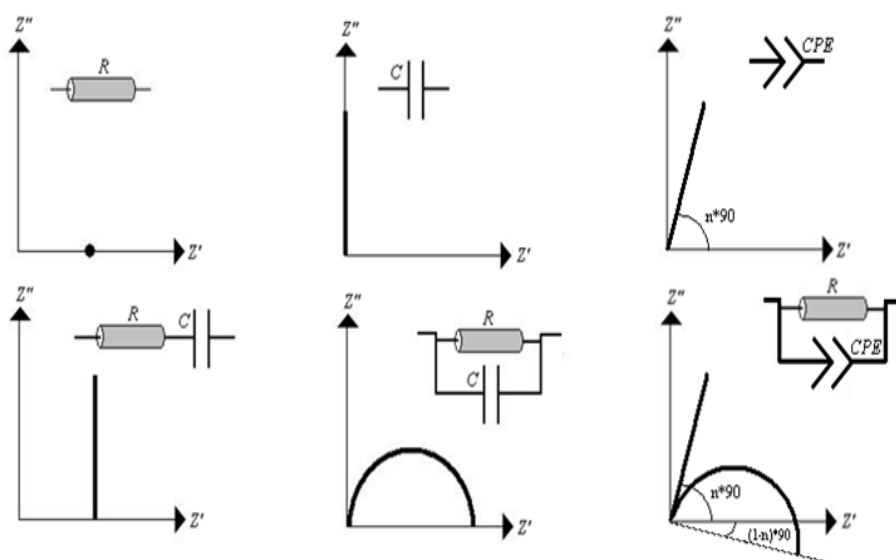


Figura A-5. Respuesta eléctrica de distintos elementos y de sus combinaciones en serie y paralelo

El *CDC* asume que un circuito se puede considerar una caja con dos terminales, la cual en su interior contiene circuitos en serie y/o en paralelo. El caso más simple es un

circuito en serie y el código simplemente relaciona las letras correspondientes a los elementos de la asociación, Figura A-6a. La representación cambia si la inductancia se halla en paralelo con la capacitancia; en este caso el circuito en paralelo es considerado como una caja con dos terminales; así en el CDC esta es representada por un conjunto de paréntesis en una representación esquemática  $R(CL)$  como en la Figura A-6b.

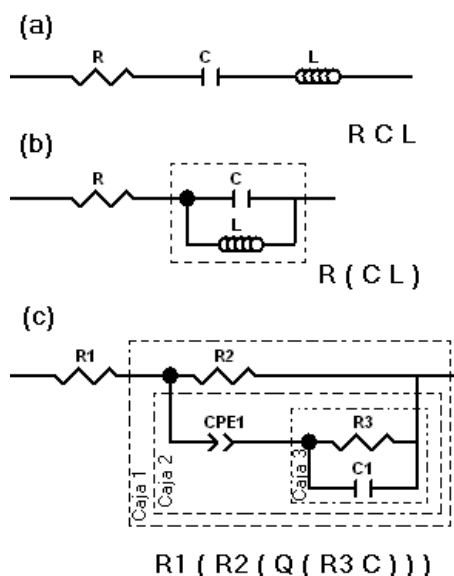


Figura A-6. Representación del Código de Representación de Circuitos

Para establecer el CDC de un circuito con una estructura más compleja donde se presentan varias cajas que contienen a su vez otras cajas con dos terminales; primero se localiza el circuito en serie conectado a tierra; en el caso de la Figura A-6c este primer circuito está formado por  $R1$  y todo lo que se halla dentro de la Caja 1, lo cual se considera un elemento complejo de orden 1. Lo siguiente es examinar la Caja 1, la cual contiene un arreglo en paralelo de la resistencia  $R2$  y el elemento de orden 2 representado por la Caja 2; que a su vez consiste de un circuito en serie formado por un elemento de fase constante  $CPE1$  y la Caja 3. Finalmente este elemento complejo de orden 3 contiene un circuito en paralelo formado por una capacitancia  $C1$  y una resistencia  $R3$ . De esta forma el CDC de la Figura 6c se puede escribir como  $R(R(Q(RC)))$ .

De lo anterior se puede aclarar que un elemento complejo de orden par contiene en su estructura interna un arreglo en serie de sus elementos; por el contrario si el elemento complejo es de orden impar sus elementos se ordenaran en un arreglo en paralelo.

De un modo general, puede decirse que el comportamiento eléctrico de materiales monocristalinos puede ser descrito con circuitos  $RQC$  (Figura A-7a), donde  $C$  representa la capacidad a frecuencia infinito de los procesos de polarización. Habitualmente la respuesta eléctrica de electrolitos sólidos cerámicos es simulada con asociaciones en serie de circuitos paralelos  $RC$  ó  $RQ$ , apelando al hecho que los portadores de carga no solo se bloquean en la intercara electrodo-electrolito sino en las intercaras internas del material, constituidas por fases segregadas o por defectos micro estructurales en las fronteras de grano (*gb*). Sin embargo, dependiendo de la física que envuelve el fenómeno, la respuesta eléctrica puede representarse mejor como un circuito donde se describe la



conducción en términos de portadores de carga (Figura A-7b) [7]. En materiales sinterizados los portadores de carga se bloquean en una contribución adicional, la frontera de grano, que es descrita por la adición de una resistencia  $R_2$  y una capacitancia  $CPE_2$  (Figura A-7b).

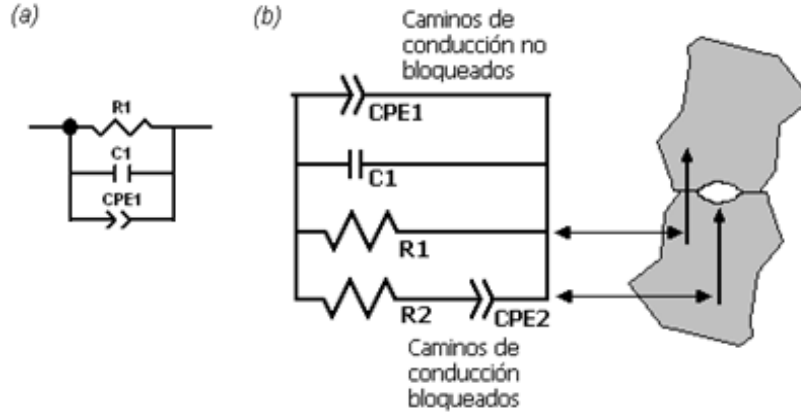


Figura A-7. Circuitos equivalentes que describen el comportamiento eléctrico de (a) un monocristal y (b) los iones bloqueados en una muestra sinterizada

Las investigaciones desarrolladas por *Kleitz et al.* [8] sobre materiales sinterizados mostraron que la contribución asociada a la frontera de grano es efectiva solo por debajo de un frecuencia límite  $f_1$ , desapareciendo el bloqueo de la frontera de grano en materiales sinterizados para  $f > f_1$  [8]. Por encima de  $f_1$  las respuestas de monocristales y muestras sinterizadas son idénticas y corresponden con la conductividad intrínseca de los materiales (*Contribución Bulk*). En este caso, la frontera de grano no se comporta como una fase diferente.

Por debajo de  $f_1$  se asume que una cierta fracción de los portadores de carga son bloqueados en la frontera de grano mientras que el resto de los portadores participan en la conductividad. Para cerámicas porosas o materiales eléctricamente anisotrópicos, la fracción de volumen que participa en el proceso de conducción puede ser estimada [9, 10]. En este caso, la resistencia Bulk está definida como:

$$1/R_{T.Bulk} = 1/R_1 + 1/R_2 \quad (A.17)$$

donde  $R_1$  corresponde a la fracción de portadores de carga no bloqueados y  $R_2$  a los portadores de carga bloqueados.

## 2.2.a Representación de las Funciones de Inmitancia

Los valores de Impedancia Compleja son generalmente representados con diagramas de Nyquist, en los que se representa la parte real e imaginaria de cada una de las funciones de Inmitancia (Ecuaciones A.12 – A.15). La representación más utilizada es aquella en la que se analizan las componentes (real e imaginaria) de la conductividad en función de la frecuencia (representación espectroscópica) o de la temperatura.

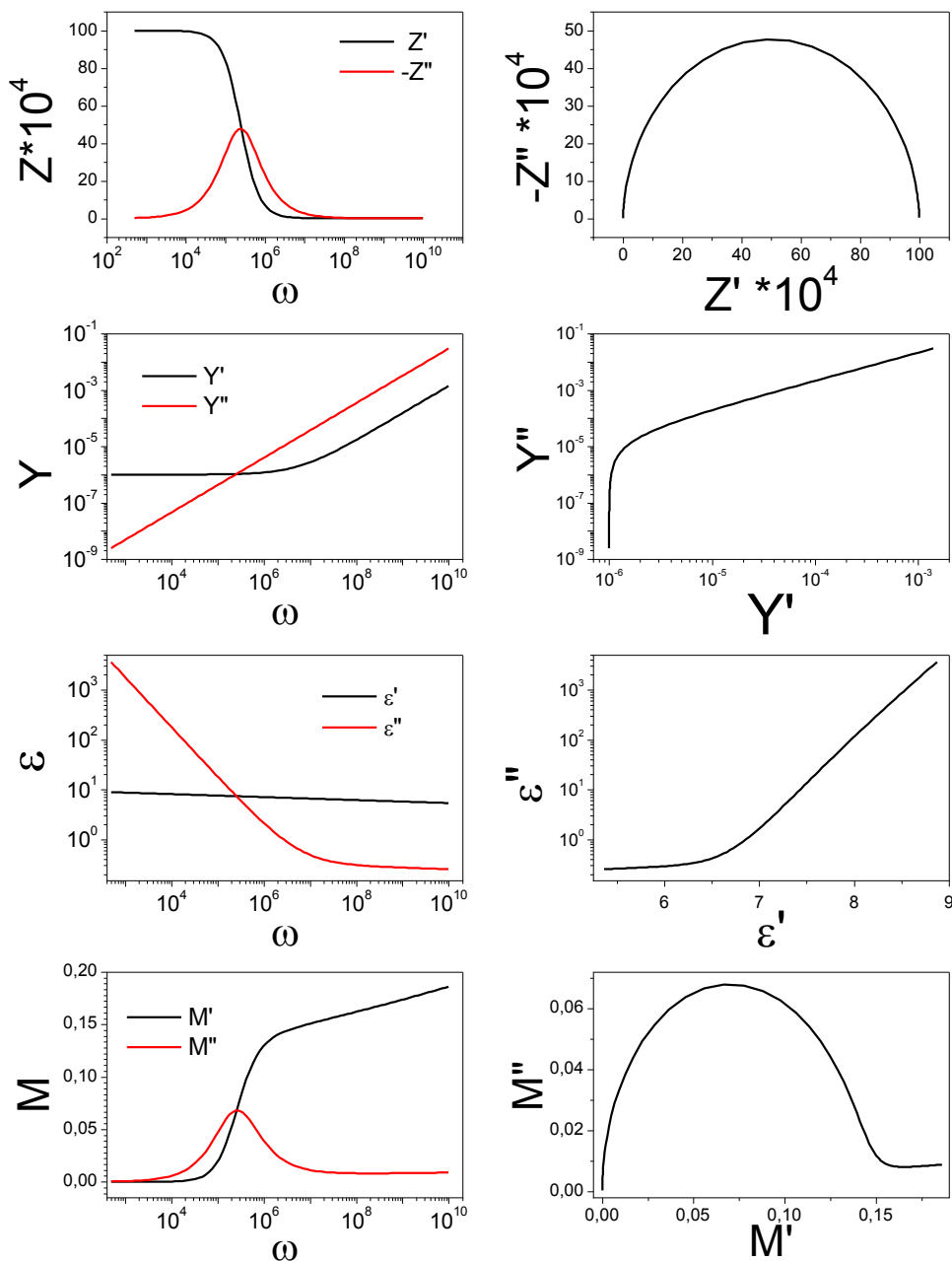


Figura A-8. Gráficos espectroscópicos (izquierda) y diagramas complejos (derecha) para un electrolito solido ideal representado por una asociación en paralelo  $RQC$

Como ya se mencionó en capítulos anteriores la respuesta de Inmitancia puede ser descrita con circuitos equivalentes [11]. Distintos autores han sugerido que los electrolitos solidos pueden ser representados con una asociación en paralelo de una resistencia, un capacitor y un elemento de fase constante  $CPE$ , que tiene en cuenta los fenómenos dispersivos. En esta descripción se asume la ausencia de electrodos bloqueantes y de procesos de relajación en el interior del material (bordes de grano, cracks, etc.) que conllevaría a la consideración de nuevas asociaciones de elementos en paralelo. Si tomamos valores de  $R = 10^6 \Omega$ ,  $C = 10^{-15} F$  y  $CPE = 10^{-12} F$  con  $\alpha = 0.97$  obtenemos los diagramas complejos y los gráficos espectroscópicos, correspondientes a una muestra monocristalina conductora (Figura A-8).

Puede observarse como cada una de las funciones de Inmitancia tiene una dependencia diferente con la frecuencia. Los diagramas complejos para el Módulo eléctrico ( $M'$  vs  $M''$ ) y para la Impedancia ( $Z'$  vs.  $Z''$ ) presentan semicírculos mientras que los gráficos espectroscópicos para las partes imaginarias tienen un máximo de tipo Debye que se ve afectado por la presencia de la CPE en la zona de altas frecuencias.

Las frecuencias angulares del máximo en las representaciones espectroscópicas y del centro del semicírculo en los planos complejos, coinciden y corresponden con el tiempo de relajación  $\tau_\sigma$  de la conductividad:

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = 1/\tau_\sigma = \sigma/\varepsilon_0\varepsilon' \quad (\text{A.18})$$

Las funciones de Inmitancia son representaciones válidas para explicar el comportamiento eléctrico de los sólidos, destacando cada una diferentes características eléctricas del sólido. La ecuación (A.18) muestra que las frecuencias de ambos máximos dependen del cociente  $\sigma/\varepsilon'$ ; dado que la permitividad varía poco de un conductor a otro, la posición de los máximos de Impedancia y Módulo está en gran medida determinada por la conductividad eléctrica del material [6].

## Referencias

- [1] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (1962) Clarendon, Oxford University Press
- [2] L. Pérez Mendez, *Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear – Proyecto Fin de Carrera* (2009) Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicaciones de Barcelona
- [3] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3ª Edición (1991) Edit. P. Fulde, Springer-Verlag, Berlin
- [4] O. Bohnke, J. Emery, J.L. Fourquet, *Solid State Ionics* 158 (2003) 119-132
- [5] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications* (2005) Jhon Wiley & Sons Inc
- [6] B. Boukamp, *Equivalent Circuit Users Manual* (1988/89) University of Twente – Holanda
- [7] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Applied Physics A: Solids and Surfaces* 57 (1993) 57-60
- [8] M. Kleitz, L. Dessemond, M.C. Steil, *Solid State Ionics* 75 (1995) 107-115
- [9] R. Jiménez, *Solid State Ionics* 90 (1996) 233-244
- [10] N.J. Kidner, N.H. Perry, T.O. Mason, *Journal of American Ceramic Society* 91 (2008) 1733-1746
- [11] P. Maldonado, *Preparación, cristaloquímica y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON – Tesis Doctoral* (2004) Universidad de Málaga

El reloj es una simulación mecánica del tiempo,  
y cada instante es controlado por un giro de los engranajes, [...]  
se sabe lo que viene, porque el relojero lo ha construido así.  
El reloj de arena también mide el tiempo ¿verdad?  
y sin embargo nunca sabes que partícula de arena se moverá [...]  
en un momento dado.  
Si pudieras numerar los granos de arena,  
el orden sería algo diferente cada vez  
pero el resultado final siempre es el mismo  
toda la arena pasara de arriba abajo.  
El orden en el que pasa es lo de menos.  
*El Ultimo Guardian - Jeff Grubb*